

Mihai TOMA

# FIZICA ATOMULUI

Facultatea de Fizica

[www.phys.uaic.ro](http://www.phys.uaic.ro)

Universitatea “Alexandru Ioan Cuza”

IASI

## Cuprins

### I. Introducere

#### 1. NATURA DISCONTINUĂ A MATERIEI

- 1.1. Structura corpusculară a substanței și a cantității de electricitate
  - 1.1.1. Atomul - particulă microscopică complexă
  - 1.1.2. Electronul. Cuantificarea sarcinii electrice. Sarcina specifică.
  - 1.1.3. Cuantificarea sarcinii electrice. Experimentul lui Milikan
- 1.2.1. Ipoteza cuantelor. Legea de distribuție a lui Planck
- 1.2.2. Dovezi experimentale asupra naturii corpusculare a radiației electromagnetice

#### 2. CARACTERUL DISCRET AL STĂRILOR ATOMICE. MODELUL PLANETAR AL ATOMULUI

- 2.1. Introducere
- 2.2. Postulatele lui Bohr. Consecințe
- 2.3. Diagrama nivelelor energetice. Serii spectrale ale atomului de hidrogen
- 2.4. Emisia și absorbția energiei de către atom. Experimentul lui Frank și Hertz

#### 3. PROPRIETĂȚILE ONDULATORII ALE PARTICULELOR

- 3.1. Deficiențele modelului Bohr
- 3.2. Ipoteza lui de Broglie
- 3.3. Relația de incertitudine a lui Heisenberg
- 3.4. Confirmarea experimentală a proprietăților ondulatorii ale particulelor. Experimentul lui Davisson și Germer
- 3.5. Ecuația de undă a lui Schrodinger. Semnificația fizică a funcției de undă.
- 3.6. Condiții care se impun funcției de undă, Valori proprii și funcții proprii.

#### 4. MODELUL CUANTIC ONDULATORIU AL ATOMULUI DE HIDROGEN

- 4.1. Ecuațiile funcțiilor de undă radială și unghiulară
- 4.2. Soluțiile ecuațiilor unghiulară și radială. Interpretarea lor fizică
- 4.3. Funcția radială
- 4.4. Degenerarea nivelelor energetice
- 4.5 Orbitali electronici. Norul electronic

#### 5. ATOMUL MULTIELECTRONICI

- 5.1. Pături electronice ale atomilor. Mecanismul completării păturilor și subpăturilor
- 5.2. Completarea păturilor și subpăturilor. Tabelul periodic al elementelor
- 5.3. Tranziții între păturile situate în apropierea nucleului. Spectrul caracteristic de raze X.
- 5.4. Legea lui Moseley

#### 6. STRUCTURA FINĂ A NIVELURILOR ENERGETICE ȘI A LINIILOR SPECTRALE

- 6.1. Introducere
- 6.2. Experiența lui Stern și Gerlach
- 6.3. Ipoteza lui Goudsmit și Uhlenbeck. Spinul electronului
- 6.4. Interacțiunea spin - orbită. Corecția de structură fină

## ***INTRODUCERE***

Teoria corpusculară (atomistă) a substanței a apărut în antichitate. Dezvoltată de către chimiști, aceasta a devenit teoria de bază care guvernează evoluția substanței la scară microscopică. Cu toate că nu a putut fi verificată direct prin izolarea moleculelor și studierea interacțiunii lor reciproce, teoria a fost justificată indirect prin demonstrarea faptului că proprietățile macroscopice ale corpurilor materiale reprezintă o reflectare a legilor de mișcare ale moleculelor ce compun aceste corpuri. Mărimile macroscopice apar ca valori medii ale variabilelor dinamice ale unui sistem cu un număr foarte mare de particule. Deoarece din punct de vedere matematic este o problemă foarte complexă, rezolvarea exactă a ecuațiilor de evoluție a unui astfel de sistem fiind practic imposibilă, s-a recurs la metode statistice de investigație. În acest fel a luat naștere și s-a dezvoltat o nouă disciplină - *mecanica statistică*. Rezultatele obținute în special în studiul gazelor (teoria cinetică a gazelor) și în termodinamică (termodinamica statistică) au permis verificarea, în măsura posibilităților de calcul, a teoriei corpusculare a substanței.

Teoria ondulatorie a radiației s-a dezvoltat de-a lungul secolului al XIX-lea. În prima jumătate a acestui secol în domeniul opticii a fost rezolvată vechea controversă asupra naturii corpusculare (Newton) sau ondulatorii a luminii, când s-au făcut progrese hotărâtoare în tratarea propagării undelor (Fresnel). Pe baza ipotezei ondulatorii a luminii au fost explicate fenomenele luminoase cunoscute. În același timp s-a dezvoltat rapid studiul fenomenelor electrice și magnetice. Maxwell (1855) a stabilit ecuațiile fundamentale ale electromagnetismului pe baza cărora a prevăzut existența undelor electromagnetice. Această previziune a fost confirmată prin descoperirea undelor radio (Hertz); unda luminoasă a fost asimilată cu o undă electromagnetică realizându-se sinteza dintre optică și electromagnetism.

Astfel, la sfârșitul secolului al XIX-lea se părea că toate fenomenele fizice cunoscute își pot găsi explicația într-o teorie generală a substanței și a radiației. Unele eșecuri care apăreau erau atribuite, în mod oarecum justificat, dificultăților matematice de rezolvare a problemei, fără a se pune la îndoială forma ecuațiilor de bază folosite pentru descrierea acestor fenomene. Remarcabila unitate a teoriei clasice constituia pentru fizicieni un suport în tentativele de a căuta să se aducă argumente noi în sprijinul unificării diferitelor ramuri ale științei fizicii. Eforturile experimentatorilor erau orientate, pe de o

parte, în a face o analiză cât mai precisă a structurii microscopice a substanței și, pe de altă parte, de a determina interacția reciprocă dintre corpusculii materiali precum și interacțiile acestora cu câmpul electromagnetic.

Studiul descărcărilor electrice în gaze a permis, pentru prima dată, să se afirme că atomul este o particulă “compusă” din cel puțin două părți încărcate cu cantități de electricitate egale și de semn opus. Una dintre aceste părți este *electronul* (J.J. Thomson, 1897), particulă încărcată negativ care aparține radiației catodice. Comportarea acestei particule în prezența unui câmp electromagnetic a fost studiată experimental alcătuindu-se o teorie completă a interacției dintre electroni și undele electromagnetice (teoria lui Lorentz). Existența atomilor și a moleculelor, care până atunci practic era considerată ca o ipoteză de lucru, a fost admisă ca realitate mai ales în urma studierii mișcării Browniene care reprezintă într-un fel o reproducere la scară mare a agitației moleculare și poate fi legată cantitativ de legile statistice de mișcare a moleculelor (Einstein, Smoluchovski, 1905). Aceste succese referitoare la cunoașterea particulelor atomice și subatomice au impulsat punerea la punct a unor tehnici experimentale mai perfecționate care să permită observarea fenomenelor microscopice individuale: măsurarea *sarcinii elementare* de către Millikan în 1914, prima observare a traiectoriei particulelor încărcate în camera Wilson în 1912, primul contor Geiger în 1913. În 1896 a fost descoperită *radioactivitatea*, o manifestare de o importanță deosebită a proprietăților unei “componente” a atomului - *nucleul atomic*. Această descoperire a pus la dispoziția fizicienilor un mijloc de investigare a structurii atomice și anume *radiația  $\alpha$*  (nuclee de heliu), cu o energie foarte mare. Bombardând cu particule  $\alpha$  diferite ținte, Rutherford (1911) a realizat un studiu sistematic a împrăștierii acestora pe atomi ajungând să dea prima imagine modernă a atomului. *Atomul lui Rutherford* se aseamănă cu un sistem solar în miniatură în care forțele de gravitației sunt înlocuite cu forțe electrice de atracție coulombiană dintre nucleu și electronii care au în jurul nucleului traiectorii circulare, cu diametrul de ordinul dimensiunilor atomilor. Problema stabilității unui astfel de sistem, nu a putut fi însă rezolvată.

Între timp au fost făcute progrese importante și în ce privește radiația electromagnetică. Astfel spectrul undelor electromagnetice cunoscute s-a completat și extins spre lungimi de undă mici prin descoperirea *razelor X* (Rontgen, 1895); caracterul ondulatoriu a acestei radiații a fost demonstrat prin experiențe de difracție pe cristale (von Laue, 1912).

Analiza spectrală a radiației devenind mai perfecționată, aceasta a permis să se acumuleze informații asupra problemelor emisiei, absorbției și împrăștierei luminii de către substanță deci asupra interacțiunii dintre radiație și substanță la scară microscopică. Aceste fenomene au fost explicate cu ajutorul teoriei lui Lorentz pentru electroni.

S-au ivit însă și primele dificultăți atunci când s-a trecut la studiul *distribuției spectrale a radiației* în echilibru termodinamic cu substanța. Folosind elemente ale fizicii clasice și anume, raționamente termodinamice foarte generale, s-a arătat că radiația emisă de un corp negru (acel corp care absoarbe în întregime radiația pe care o primește), depinde numai de temperatura acestui corp. Expresia dedusă folosind teoria clasică este însă într-un total dezacord cu experiența. Această dificultate a fost înlăturată de către Planck care, în 1900, a emis ipoteza că schimbul de energie dintre substanță și radiație nu au loc în mod continuu ci în cantități discrete și indivizibile, denumite *cuante de energie*. Ipoteza lui Planck a părut de la început inacceptabilă, rezultatul obținut fiind considerat un fericit artificiu matematic. Succesul teoriei lui Planck nu a putut fi acceptat ca o dovadă de nezdruccinat a faptului că atomii, considerați ca niște oscilatori, emit energie în mod discret. Într-adevăr *legea de distribuție a lui Planck* este o lege macroscopică, dedusă folosind metode statistice și constituie numai o confirmare indirectă a ipotezei cuantelor. Această ipoteză trebuia verificată la scară macroscopică printr-o serie de experimente care să pună clar în evidență existența discontinuităților în evoluția sistemelor fizice la scară microscopică, acolo unde teoria clasică prevăzuse o evoluție continuă.

O primă serie de date experimentale a impus o revizuire radicală a teoriei radiației a lui Maxwell - Lorentz și o reîntoarcere parțială la vechea teorie corpusculară. Einstein (1905) mergând mai departe decât Planck, care a presupus discontinuitatea în mecanismul de absorbție și/sau de emisie a energiei, a afirmat că însăși radiația luminoasă constă dintr-un “flux” de corpusculi pe care-i denumeste *fotoni*. Această ipoteză permite explicarea *efectului fotoelectric* care constă în emisia de electroni ce se observă atunci când o substanță este “bombardată” cu radiații de o anumită lungime de undă. Teoria ondulatorie a luminii este cu totul nepotrivită pentru explicarea legilor efectului fotoelectric.

O altă confirmare a teoriei fotonului în disputa cu teoria ondulatorie o reprezintă explicarea *efectului Compton*. În 1924 Compton a observat că în urma împrăștierei radiației X pe electronii liberi (sau slab legați), lungimea de undă a radiației împrăștiată este mai mare decât cea a radiației incidente. Compton și Debye au arătat că acest fenomen nu reprezintă altceva decât efectul ciocnirii elastice între o “particulă” de energie - fotonul și unul din electronii atomilor țintei.

Ipoteza cuantelor a lui Planck completată cu ipoteza fonică a radiației electromagnetice a lui Einstein a permis depășirea dificultăților modelului Rutherford care nu poate explica nici stabilitatea atomilor și nici existența spectrelor de linii. Existența liniilor spectrale înguste a fost interpretată ca o nouă manifestare a discontinuităților în interacția dintre substanță și radiație.

În 1913 acest impas este depășit pentru prima dată. Fizicianul danez Bohr a realizat un model de explicare a spectrelor completând ipoteza cuantelor de lumină cu un nou postulat, incompatibil cu teoria clasică și anume acela a *cuantificării nivelelor de energie ale atomilor*. Potrivit lui Bohr în atom nu poate exista decât un anumit număr de stări staționare, fiecare având o energie bine determinată. Spunem că *energia atomului este cuantificată*; ea nu poate varia decât la salturi, fiecare salt corespunzând unei tranziții de la o stare la alta. Modelul atomic a lui Bohr, în esență nici clasic dar nici cuantic, a constituit un prim pas în aplicarea ipotezei cuantelor în vederea construirii modelelor atomice. Principala concluzie care rezultă din modelul Bohr este aceea că, pentru studiul mișcării microparticulelor nu se pot aplica legile fizicii clasice. Descoperirea proprietăților ondulatorii ale microparticulelor (ipoteza lui de Broglie – 1924), fenomenele condiționate de dualismul undă – corpuscul, au condus la formularea ecuației lui Schrodinger și, pe baza ei, la construirea *modelului cuantic – ondulatoriu al atomului*. În cadrul acestui model cuantificarea energiei atomului apare în mod “natural” și nu ca urmare a unor postulate (cum a fost cazul modelului Bohr).

Descoperirea spinului electronului (experiențele lui Stern și Gerlach) a permis construirea *modelului vectorial al atomului* în care rolul principal îl joacă interacțiunea spin-orbită. Acest model stă la baza explicării despicării naturale a nivelelor de energie și a liniilor spectrale dar și a despicării induse de acțiunea unui câmp magnetic exterior (efectul Zeeman).

## CAPITOLUL I

### ***NATURA DISCONTINUĂ A MATERIEI***

#### **1.1. Structura corpusculară a substanței și a cantității de electricitate**

##### *1.1.1. Atomul - particulă microscopică complexă*

Încă din secolul XIX era cunoscut faptul că elementele chimice sunt formate din atomi dar nu se știa ca însuși atomul are o structură proprie.

Prima informație despre structura internă a atomului a fost obținută în 1895, de către J.J. Thomson printr-un experiment care-i poartă numele. Experimentul se referă la transportul electricității prin gaze. Gazele, în condiții obișnuite, au o conductivitate electrică practic neglijabilă. Dacă însă între doi electrozi aflați într-o incintă vidată se aplică o diferență de potențial suficient de mare (de ordinul kilovoltului) atunci se constată trecerea unui curent electric, prin urmare existența unor purtători de sarcină electrică care se mișcă în câmpul electric dintre electrozi. Care este natura acestor purtători de sarcină ?

În fig.1 este prezentat schematic dispozitivul experimental folosit de către Thomson.

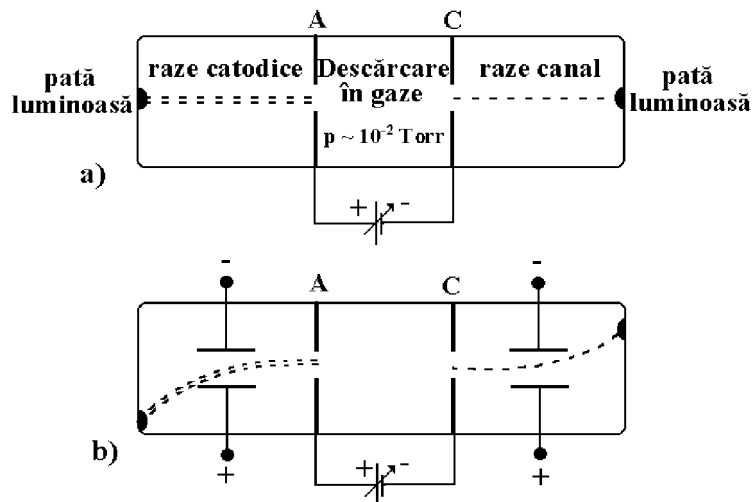


Figura1

Între electrozii A (anod) și C (catod) are loc o descărcare electrică în aer (sau într-un gaz pur) la o anumită presiune. În electrozi sunt practicate fante iar în volumul din spatele electrozilor presiunea este mai mică decât în partea de incintă cuprinsă între electrozi. În spatele anodului se observă un fascicul luminos iar suprafața peretelui incintei unde ajunge acest fascicul, devine fluorescentă. În același timp în spatele catodului, pe suprafața peretelui opus, apare un punct luminos, cu toate că nu se observă un fascicul luminos corespunzător.

Folosind metoda devierii în câmpul electric obținut între plăcile condensatorilor  $C_1$  și  $C_2$  se constată că “fasciculul” luminos din spatele anodului conține particule încărcate negativ; în spatele catodului există, de asemenea, un “fascicul” care conține particule încărcate pozitiv. Fasciculul ce conține sarcini pozitive constituie *razele canal* iar fluxul de purtători de sarcină negativă a fost denumit *raze catodice*. Pentru un același câmp electric razele catodice sunt deviate mai puternic decât razele canal. Deviația sarcinilor negative nu depinde de natura gazului în care are loc descărcarea pe când deviația sarcinilor pozitive depinde de natura gazului fiind cu atât mai mare cu cât gazul este format din atomi mai ușori. Din acest experiment rezultă că atomul conține o componentă de masă mare, încărcată pozitiv și o altă componentă de masă mult mai mică, încărcată negativ.

### 1.1.2. Electronul. Cuantificarea sarcinii electrice. Sarcina specifică.

Primul suport științific a ipotezei structurii discontinue a electricității îl reprezintă legile electrolizei (Faraday 1833). În anul 1881 Helmholtz a arătat că legile electrolizei pot fi explicate numai dacă admitem că fiecare atom (moleculă) transportă prin electrolit o cantitate de electricitate care este un multiplu al unei cantități elementare denumită “atom de electricitate” sau *sarcină elementară*. Atomul (sau molecula) care transportă o cantitate de electricitate diferită de zero a fost numit *ion*.

Legea lui Faraday stabilește că, pentru a depune prin electroliză un echivalent-gram dintr-o substanță monovalentă prin soluție trebuie să fie transportată o cantitate de electricitate  $F = 96.490 \text{ C}$ . Deoarece, conform legii lui Avogadro, fiecare atom-gram de substanță monovalentă conține același număr de atomi  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ , rezultă că fiecare ion monovalent transportă sarcina :



$$e = \frac{F}{N_A} = 1,602 \cdot 10^{-19} C \quad (1.1)$$

Dacă atomul este multivalent ionul corespunzător va transporta un număr întreg de sarcini electrice elementare, număr egal cu valența atomului.

Valoarea sarcinii electrice elementare a fost determinată experimental de către R.A.Millikan prin celebrul său experiment cu picătura de ulei<sup>1</sup>.

În anul 1881 J. Stoney denuște cantitatea elementara de electricitate *electron*.

Rezultatele experimentale obținute în studiul descărcărilor electrice în gaze, corelate cu datele furnizate de legile electrolizei l-au condus pe J.J. Thomson la concluzia că particulele din radiația catodică sunt componente universale ale atomilor, având aceleași proprietăți indiferent de natura urmelor de gaz din tub sau de natura materialului din care sunt confecționați electrozii. Această particulă a fost numită *electron* la fel cu denumirea introdusă de Stoney pentru cantitatea elementară de electricitate.

Au fost imaginate o serie de experimente pentru determinarea mărimilor caracteristice acestui prim constituent al atomului. Aceste mărimi sunt *sarcina electrică e* și *masa de repaus m<sub>0</sub>*. Raportul dintre sarcina electrică și masa de repaus *constituie sarcina specifică a electronului*.

Una din metodele de determinare a sarcinii specifice se bazează pe măsurarea experimentală a deviațiilor unui fascicul de electroni într-un câmp electric și, în același timp, într-un câmp magnetic. Procedul a fost imaginat de J.J. Thomson.

Să considerăm un electron cu masa de repaus *m<sub>0</sub>* care intră cu viteza *v<sub>0</sub>* în câmpul electric dintre plăcile unui condensator plan, după o direcție perpendiculară pe direcția câmpului electric (Fig.2).

Alegem un sistem de coordonate *xOy* cu originea în punctul de intrare a electronului în câmpul electric al condensatorului plan. Între plăcile condensatorului mișcarea electronului reprezintă o suprapunere de două mișcări: una rectilinie și uniformă după axa *Ox* și alta rectilinie și uniform accelerată după axa *Oy*. Traectoria electronului este descrisă de relația

$$y = \frac{eE}{2m_0 v_0} x^2. \quad (1.2)$$

---

<sup>1</sup>R.A.Millikan - "The Isolation of an Ion, a Precision Measurement of its Charge and the Correction of Stoke's Low Phys. Review, 32, 349 (1911)

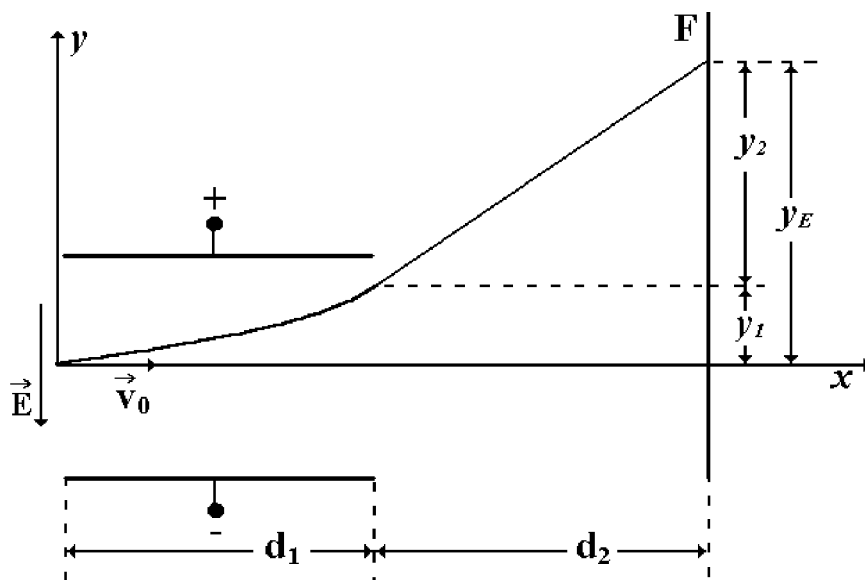


Figura 2

După ieșirea din câmpul electric electronul se mișcă pe o traiectorie rectilinie ajungând pe un ecran fluorescent F, așezat perpendicular pe axa **Ox**. Deviația totală a electronului pe ecran este

$$y_E = y_1 + y_2, \quad (1.3)$$

unde

$$y_1 = \frac{eE}{2m_o v^2} d_1^2; \quad (1.4)$$

$$y_2 = d_2 \tan \alpha = d_2 \left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=d_1} = \frac{eE d_1 d_2}{m_o v_o^2}$$

Înlocuind (1.4) în (1.3) se obține

$$y_E = \frac{eE d_1}{m_o v_o^2} \left( \frac{d_1}{2} + d_2 \right) \quad (1.5)$$

Să considerăm că fasciculul de electroni pătrunde într-un câmp magnetic uniform după o direcție perpendiculară pe liniile de câmp (Fig.3).

Traectoria electronului în câmp magnetic este descrisă de relația

$$y = \frac{eB}{2m_o v_o} x^2 \quad (1.6)$$

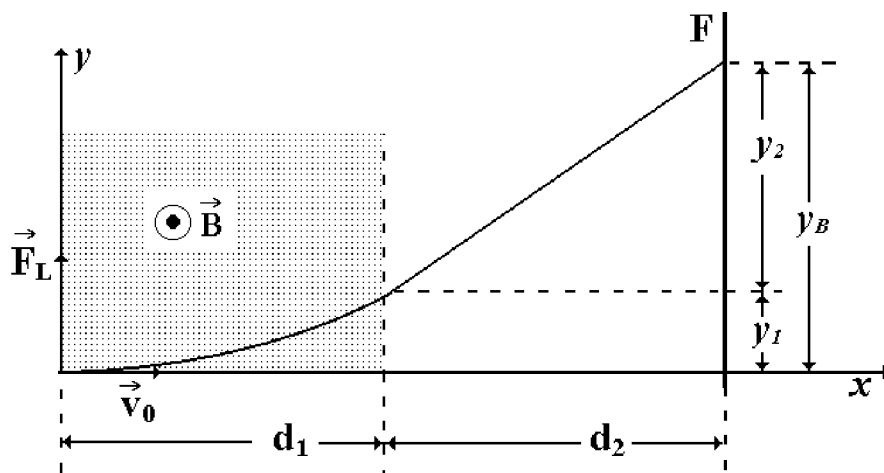


Figura 3

Deviația totală pe un ecran fluorescent așezat la distanța  $d_2$  față de ieșirea din câmp se poate calcula astfel

$$y_B = y_1 + y_2 = \frac{eB}{2m_o v_o} d_1^2 + d_2 \tan \alpha = \frac{eB}{2m_o v_o} d_1^2 + d_2 \left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=d_1}$$

Rezultă

$$y_B = \frac{eBd_1}{m_o v_o} \left( \frac{d_1}{2} + d_2 \right) \quad (1.7)$$

Considerăm că electronii au pătruns în câmp fiind accelerați sub o diferență de potențial  $U_o$ , deci

$$v_o = \sqrt{\frac{2eU_o}{m_o}}.$$

Presupunem că fasciculul de electroni trece printr-o regiune în care acționează simultan câmpurile electric și magnetic orientate perpendicular unul pe celălalt. Se poate realiza condiția ca fasciculul să treacă nedeviat :  $y_E = y_B$ .

Folosind relațiile (1.5) și (1.7), precum și expresia vitezei  $v_o$ , rezultă pentru sarcina specifică

$$\frac{e}{m_o} = \frac{E^2}{2U_o B^2}. \quad (1.8)$$

Dacă fasciculul de electroni prezintă la intrarea în regiunea de acțiune a câmpurilor o dispersie după viteze atunci din relațiile (1.5) și (1.7) se poate elimina viteza  $v_{0i}$  a electronilor din fascicul. Folosind câmpurile  $\mathbf{E}$  și  $\mathbf{B}$  paralele rezultă că în câmp electric fasciculul va fi deviat după axa  $Oy$  iar în câmp magnetic va fi deviat după axa  $Oz$  (Fig.4). Se obține în urma eliminării vitezei relația :

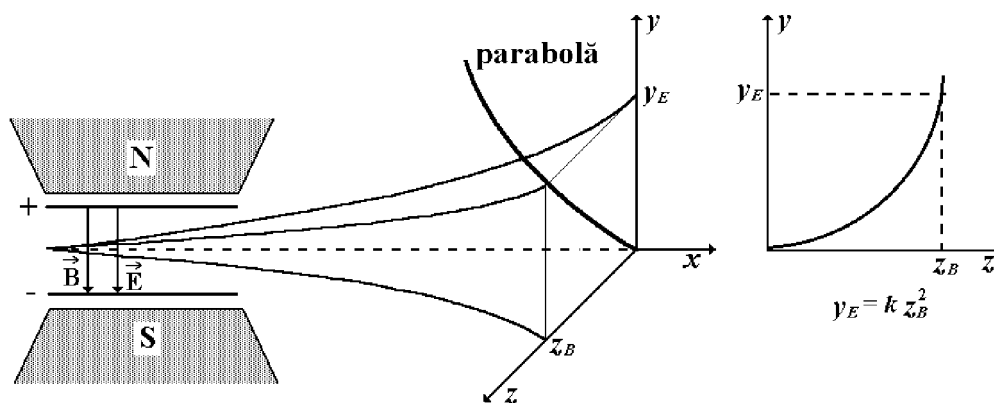


Figura 4

$$\frac{y_E}{z_B^2} = \frac{m_0}{e} \frac{E}{B^2} \frac{1}{d_1 \left( \frac{d_1}{2} + d_2 \right)}$$

sau

$$y_E = K z_B^2,$$

unde

$$K = \frac{m_0}{e} \frac{E}{B^2} \frac{1}{d_1 \left( \frac{d_1}{2} + d_2 \right)}, \quad (1.9)$$

cu  $E = \frac{U}{d}$  unde  $U$  este diferența de potențial de deflexie și  $d$  - distanța dintre plăcile condensatorului. Electronii cu diferite valori ale vitezei inițiale vor ajunge pe ecranul fluorescent în puncte situate pe un arc de parabolă având ecuația (1.9) (Fig.4).

Arcul de parabolă constituie locul geometric al “urmelor” lăstate pe ecran de electronii care au viteze diferite. Determinând parametrul K al acestei parabole, cunoscând valoarea tensiunii electrostatice de deflexie U, valoarea inducției câmpului magnetic B, valorile dimensiunilor geometrice ale dispozitivului ( $d$ ,  $d_1$ ,  $d_2$ ) se poate determina valoarea sarcinii specifice. S-a obținut

$$\frac{e}{m} = (1,7590 \pm 0,0015) \cdot 10^{11} \text{ C/Kg} \quad (1.10)$$

### 1.1.3. Cuantificarea sarcinii electrice. Experimentul lui Milikan

În anul 1911 Robert A. Millikan determină destul de precis valoarea sarcinii electrice a electronului. În experimentul care-i poartă numele Millikan a studiat mișcarea unei picături de ulei, încărcată cu sarcini electrice, “plutind” în aer între plăcile unui condensator sub acțiunea simultană a gravitației și a unui câmp electric (Fig.5).

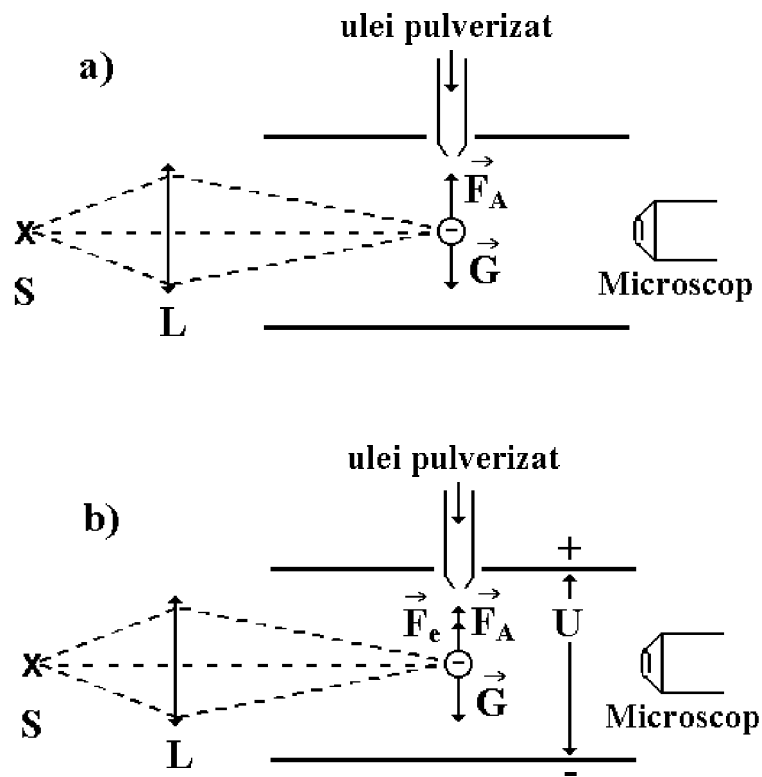


Figura 5

În lipsa câmpului electric, dacă forțele care acționează asupra picăturii se echilibrează, (greutatea, forța arhimedică și forța Stokes) aceasta se va mișca cu o viteză constantă  $\mathbf{v}_0$

$$\frac{4\pi}{3}gr^3(\rho - \rho_0) = 6\pi\eta rv_0 \quad (1.11)$$

unde  $\rho$  - densitatea uleiului,  $\rho_0$  densitatea aerului,  $\eta$  - coeficientul de viscozitate al aerului.

Din (1.11) rezultă pentru raza picăturii expresia

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta v_0}{g(\rho - \rho_0)}} \quad (1.12)$$

Picaturile de ulei, prin pulverizare în spațiul dintre plăcile condensatorului, se electrizează. Fie  $e_k$  sarcina electrică a picăturii. Aplicând între plăcile condensatorului o diferență de potențial putem realiza condiția ca forța electrică să acționeze în sens invers celei gravitaționale și să fie egală cu aceasta, astfel încât picătura să rămână în echilibru static între plăcile condensatorului

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = e_k \frac{U}{d}$$

de unde

$$e_k = \frac{d}{U} \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g \quad (1.13)$$

Măsurând  $\mathbf{v}_0$  și calculând  $r$  după (1.12), apoi măsurând diferența de potențial necesară pentru păstrarea echilibrului picăturii de ulei, din (1.13) se poate determina încărcarea electrică a acesteia. Efectuând măsurători asupra mai multor picături se constată că sarcina electrică a acestora este un multiplu întreg al cantității elementare de electricitate care are valoarea găsită pentru raționamentul de la fenomenul de electroliză (relația 1.1)

$$e_k = ke, \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (1.14)$$

Există și alte variante ale experimentului Millikan toate conducând la același rezultat.

## 1.2 Proprietăți corpusculare ale radiației electromagnetice

În secolul al XVIII-lea fizicienii erau aproape în unanimitate adepții teoriei emisiei corpusculare (Newton, 1686) potrivit căreia lumina ar fi formată din particule foarte mici, emise de sursa de lumină. Teoria ondulatorie (Huygens, 1890) număra foarte puțini adepți. Situația s-a schimbat radical în secolul al XIX-lea. Rezultatele cercetărilor lui Young și Fresnel au adus argumente incontestabile în favoarea concepției ondulatorii a lui Huygens. Fenomenele de *interferență*, *difracție*, *polarizare*, etc. nu puteau fi explicate în alt fel decât dacă se admitea natura ondulatorie a radiațiilor electromagnetice.

Pe cât de mare a fost succesul teoriei ondulatorii în explicarea fenomenelor amintite mai sus, pe atât de izbitoare era neputința ei în explicarea altor fenomene, în special cele legate de emisia și absorbția radiației. De asemenea, pe baze teoriei ondulatorii nu puteau fi explicate distribuția energiei în spectrul radiației termice, efectul fotoelectric, efectul Compton.

### 1.2.1. Ipoteza cuantelor. Legea de distribuție a lui Planck

Distribuția energiei în spectrul radiației corpului negru a putut fi explicată numai după ce Max Planck (1900) a emis ipoteza că *absorbția și emisia energiei de către substanță nu are loc în mod continuu, așa după cum presupune fizica clasică, ci în mod discontinuu, prin cantități discrete de energie.*

În conformitate cu aceasta ipoteza, corpul negru este format din mici oscilatori (atomi sau molecule) care emit radiația termică de echilibru și a căror energie este un multiplu întreg a unei valori minime  $\epsilon_0 = h\nu$  denumită **cuanta de energie**. Mărimea  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  j.s este denumită constanta lui Planck iar  $\nu$  reprezintă frecvență proprie a oscilatorului.

Prin urmare energia oscilatorului poate lua numai valorile

$$E_n = n \epsilon_0 = n h \nu \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1.15)$$

*Ipoteza cuantelor a lui Planck reprezintă actul de naștere al fizicii cuantice. Aceasta a fost, la vremea aceea, o idee neobișnuită și însuși Planck a fost foarte circumspect în a accepta această abatere de la fizica clasică.*

Problema era de a determina energia medie a unui microoscilator în condițiile ipotezei enunțate, ținând seama că fiecare oscilator posedă mai multe moduri de vibrație. Folosind faptul că valorile individuale ale energiei apar cu ponderi date de factorul lui Boltzmann, rezultă pentru energia medie a unui oscilator relația

$$\bar{E} = \frac{E}{n} = \frac{\text{energia totală a modurilor de vibrație}}{\text{numărul total de moduri de vibrație}}. \quad (1.16)$$

Dar

$$E = \sum_{i=0}^{\infty} n_i i \varepsilon_o = \sum_{i=0}^{\infty} n_o i \varepsilon_o e^{-\beta i \varepsilon_o} \quad \text{cu} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

și

$$n = \sum_{i=0}^{\infty} n_i = \sum_{i=0}^{\infty} n_o e^{-\beta i \varepsilon_o}$$

Rezultă

$$\bar{E} = \frac{n_o \sum_{i=0}^{\infty} i \varepsilon_o e^{-\beta i \varepsilon_o}}{n_o \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta i \varepsilon_o}} = -\frac{d}{d\beta} \ln \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta i \varepsilon_o} = -\frac{d}{d\beta} \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_o}} = \frac{\varepsilon_o e^{-\beta \varepsilon_o}}{1 - e^{-\beta \varepsilon_o}}$$

sau

$$\bar{E} = \frac{\varepsilon_o}{e^{\frac{\varepsilon_o}{kT}} - 1} \quad (1.17)$$

Punând  $kT = \bar{E}$  în expresia densității spectrale de energie radiantă (dedusă de către J. Rayleigh și J. Jeans pe baza teoriei electromagnetismului și a fizicii statistice clasice

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 kT \quad (1.18)$$

rezultă

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (1.19)$$



Relația (1.19) este cunoscută sub denumirea de **legea de distribuție a lui Planck** și este în deplina concordanță cu datele experimentale (Fig.6).

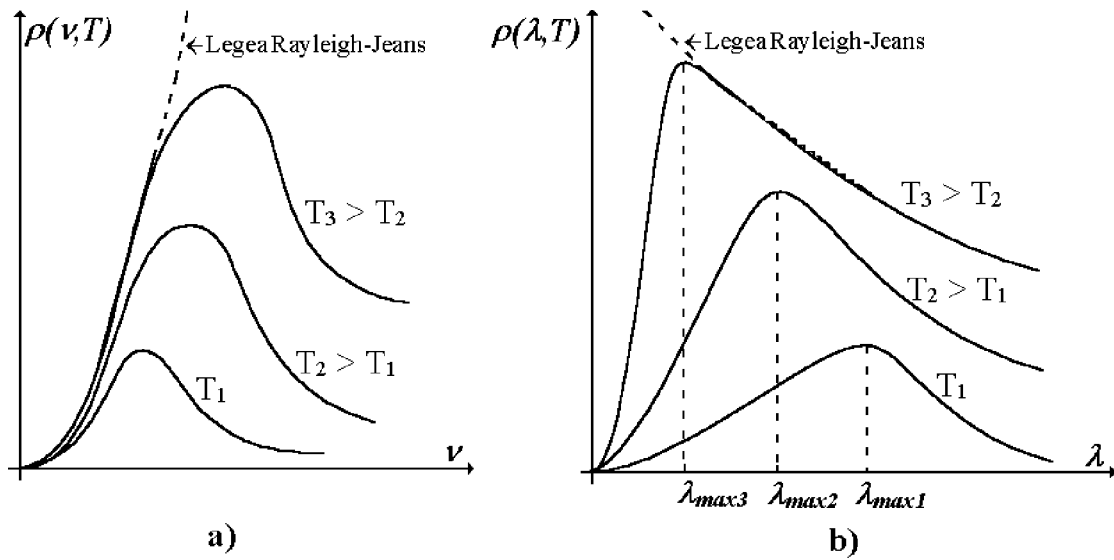


Figura 6

Astfel, pentru frecvențe joase când  $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ , dezvoltând în serie exponențiala din (1.19) și reținând numai primii doi termeni ai dezvoltării rezultă

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT}.$$

Înlocuind avem

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT, \quad (1.20)$$

relație care reprezintă tocmai *legea Rayleigh – Jeans*, valabilă pentru domeniul frecvențelor joase.

La frecvențe mari când  $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$ , la numitorul relației (1.19) se poate neglija unitatea în comparație cu exponențiala și se obține

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (1.21)$$

Această formulă a fost stabilită semiempiric de către W. Wien (1896) în încercarea de a explica mersul curbei  $\rho(\nu, T) = f(\nu)$  pentru domeniul frecvențelor mari.

Din legea de distribuție a lui Plank decurg o serie de rezultate importante. Astfel punând condiția de maxim pentru funcția  $\rho(\nu, T)$ , dată de (1.19) adică

$$\frac{d\rho(\nu, T)}{d\nu} = 0,$$

rezultă următoarea relație

$$\lambda T = \frac{ch}{3k} = \text{const.} \quad (1.22)$$

care nu reprezintă altceva decât *legea de deplasare a lui Wien* conform căreia, la creșterea temperaturii corpului negru, maximum densității spectrale se deplasează către domeniul valorilor mici ale lungimilor de undă. Această lege se obișnuiește să se scrie sub forma

$$\lambda_{\max} \cdot T = b \quad (1.23)$$

unde  $\lambda_{\max}$  reprezintă valoarea lungimii de undă corespunzătoare maximumului funcției  $\rho(\nu, T)$  iar  $b$  este *constantăa lui Wien* a cărei valoare obținută din relația (1.22) este în bună concordanță cu cea dedusă pe cale experimentală.

Un alt rezultat important care decurge din legea de distribuție a lui Planck este acela că, pentru densitatea volumică de energie rezultă o valoare finită; într-adevăr introducând notația  $x = \frac{h\nu}{kT}$  și înlocuind apoi (1.19) în expresia densității de energie se obține:

$$\omega(T) = \int_0^{\infty} \rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{8\pi h^4 T^4}{c^3 h^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

Deoarece  $\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$ , rezultă

$$\omega(T) = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} T^4 = a T^4 \quad (1.24)$$

Relația (1.24) reprezintă tocmai *legea Stefan-Boltzmann*, în care constanta  $a$  are expresia

$$a = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} \quad (1.25)$$

### 1.2.2. Dovezi experimentale asupra naturii corpusculare a radiației electromagnetice

Din studiul radiației termice a rezultat ideea că emisia și absorbția radiației are loc în mod discontinuu, prin cuante de energie. Ulterior au fost descoperite o serie de fenomene care demonstrează clar că nu numai emisia și absorbția radiației electromagnetice are un caracter discret ci și radiația însăși. Studiul acestor fenomene (efectul fotoelectric, radiația Röntgen, efectul Compton) implică natura corpusculară a radiației, pentru explicarea lor fiind necesar să se apeleze la ipoteza cuantelor.

#### a) Efectul fotoelectric

Efectul fotoelectric a fost descoperit de către Hertz în anul 1887. *Acest efect constă în emisia de electroni de către suprafața unei substanțe când aceasta este iradiată cu o radiație electromagnetică având o frecvență suficient de mare.*

Dispozitivul experimental folosit pentru studiul efectului fotoelectric constă dintr-o incintă vidată în care se află doi electrozi: catodul C construit din metalul care emite electroni sub acțiunea unei radiații de frecvență  $\nu$  și anodul A, pe care se aplică un potențial în general pozitiv în raport cu catodul și care reprezintă un colector de electroni (Fig.7)

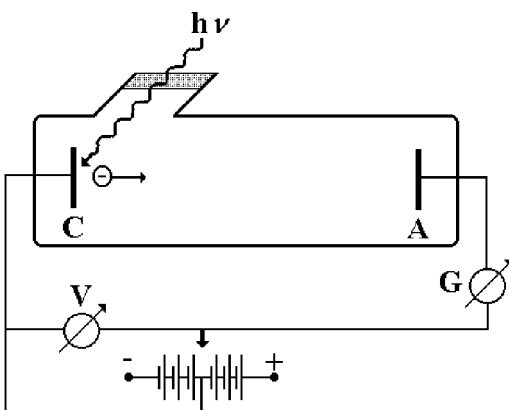


Figura 7

Datorită diferenței de potențial  $U$  dintre anod și catod, fotoelectronii emiși de catodul C ajung la anod și determină în circuitul exterior un curent denumit **curent fotoelectric**. Intensitatea acestui curent crește pe măsură ce  $U$  crește și, la o diferență de potențial suficient

de mare, toți electronii eliberați din catodul iradiat ajung pe anod. Se obține un curent de saturație (Fig.1.8) a cărui intensitate crește odată cu creșterea fluxului radiației incidente.

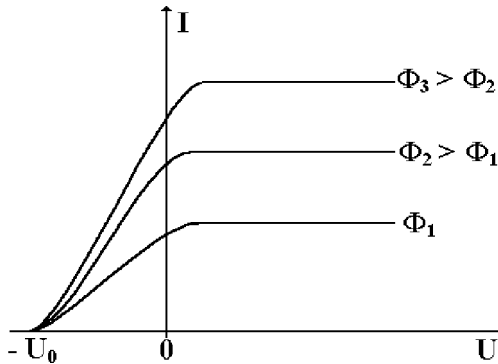


Figura 8

De pe caracteristica curent-tensiune se observă că intensitatea curentului fotoelectric este diferită de zero când diferența de potențial  $U = 0$ . Aplicând pe anod un potențial negativ în raport cu catodul, pentru o anumită valoare  $U_0$ , curentul fotoelectric se anulează.  $U_0$  se numește **potențial de blocare**; existența acestui potențial arată că fotoelectronii nu părăsesc catodul cu viteza nulă.

Experimental au fost stabilite următoarele legi ale efectului fotoelectric :

1) intensitatea curentului fotoelectric în aceleași condiții de distribuție spectrală a radiației incidente, același fotocatod, aceeași presiune a gazului din incinta în care se află cei doi electrozi, aceeași tensiune între electrozi, este proporțională cu fluxul radiației incidente pe fotocatod :  $I_\phi \approx \phi$ ;

2) pentru un fotocatod dat, efectul fotoelectric se poate observa numai dacă frecvența radiației incidente depășește o anumită valoare minimă denumită **prag roșu** al efectului fotoelectric:  $\nu \geq \nu_o = \frac{c}{\lambda_o}$ ;

3) raportul dintre intensitatea curentului fotoelectric și fluxul radiației incidente  $\frac{I_\phi}{\phi}$ , în cazul unei incidențe normale, este cu atât mai mare cu cât frecvența radiației care produce efectul fotoelectric este mai mare. Dependența  $\frac{I_\phi}{\phi} = f(\nu)$ , pentru un fotocatod dat, poartă denumirea de **caracteristică spectrală a fotocatodului**;

4) distribuția după energii a fotoelectronilor, pentru un catod dat și pentru o compoziție spectrală a radiației dată, nu depinde de fluxul  $\phi$  al radiației incidente;

5) energia cinetică maximă a fotoelectronilor crește liniar cu frecvența radiației incidente;

$$E_{c\max} = a + b\nu \quad (1.26)$$

6) efectul fotoelectric apare instantaneu, odată cu începerea iradierii fotocatodului, întârzierea care apare nefiind mai mare de  $10^{-10}$  s;

Aceste legi care nu sunt altceva decât niște fapte experimentale au fost stabilite înainte de 1905 de către P. Lenard și alții. Măsurători precise asupra legăturii dintre frecvența luminii și energia electronilor expulzați au fost efectuate în mod minuțios de către R.A. Millikan în 1916<sup>2</sup>.

Legile efectului fotoelectric sunt foarte greu de înțeles în cadrul fizicii clasice; conform teoriei clasice ne-am fi așteptat, de exemplu, ca atunci când intensitatea unei luminoase, și deci amplitudinea câmpului electric al unei crește, electronul extras prin efect fotoelectric să aibă viteză mai mare. Acest fapt nu se constată experimental.

În anul 1905 Albert Einstein a propus o explicație a legilor efectului fotoelectric<sup>3</sup>. Explicația are ca punct de plecare ipoteza cuantelor a lui Planck. După Einstein lumina nu este reprezentată de unde electromagnetice capabile să cedeze orice cantitate de energie electronilor atomilor fotocatodului ci este formată dintr-un flux de cuante de energie; radiația monocromatică sosește la catod în “*porții*” de valoare  $h\nu$ , un electron putând absorbi în totalitate o astfel de “*porție*” de energie care, mai târziu, a fost denumită *foton*.

Mecanismul de emisie a unui fotoelectron este, după teoria fonică următorul : electronul, situat undeva în interiorul materialului catodului, absoarbe toată energia  $h\nu$  a fotonului incident și energia lui devine :

$$E_1 = E_0 + h\nu \quad (1.27)$$

unde  $E_0$  este energia cinetică a electronului din fotocatod înainte de absorbirea cuantei. Deplasându-se spre suprafață electronul poate pierde o parte din energia sa prin diferite

<sup>2</sup> R.A. Millikan “A Direct Photoelectric Determination of Planck’s  $h$ ” - The Physical Review, **7**, 355 (1916)

<sup>3</sup> A. Einstein “Über einen die Erzeugung und Vernandlung des liches betreffenden heuristischen Gesichtspunct” - Annalen der Physic, **17**, 132 (1905)

proces de interacțiune cu ceilalți electroni ai fotocatodului și ajunge la suprafața fotocatodului cu o energie

$$E_2 = E_o + h\nu - \Delta E \quad (1.28)$$

Dacă presupunem că este necesar un anumit *lucru de extracție*  $L_e$  pentru a scoate electronul din fotocatod; atunci electronul ajunge la suprafața fotocatodului cu o energie suficient de mare. El părăsește fotocatodul cu o energie cinetică

$$E_3 = \frac{1}{2} m_o v^2 = E_o + h\nu - \Delta E - L_e \quad (1.29)$$

În comparație cu ceilalți termeni  $E_o$  este foarte mic și putem scrie

$$\frac{1}{2} m_o v^2 = h\nu - \Delta E - L_e \quad (1.30)$$

În conformitate cu teoria fonică fluxul de energie este  $\phi = N_\phi h\nu$  unde  $N_\phi$  reprezintă numărul de fotoni care ajunge pe unitatea de suprafață, în unitate de timp. Creșterea fluxului radiației de frecvență  $\nu$  înseamnă creșterea numărului de fotoni  $N_\phi$ . Cu cât  $N_\phi$  este mai mare cu atât vor fi excitați mai mulți electroni și prin urmare un număr mai mare de fotoelectroni vor părăsi suprafața fotocatodului; aceasta conduce la creșterea curentului fotoelectric, deci  $I_\phi \approx \Phi$ .

Pentru ca fotonii să comunice electronilor energie suficientă ca aceștia să poată părăsi suprafața fotocatodului trebuie ca energia lor să fie mai mare decât o energie minimă egală cel puțin cu lucrul de extracție. Deci

$$h\nu > h\nu_o = L_e$$

și, prin urmare, relația (1.30) devine

$$\frac{1}{2} m_o v^2 = h(\nu - \nu_o) - \Delta E \quad (1.31)$$

Ultima relație explică dependența energiei cinetice a fotoelectronilor de frecvența fotonilor incidenți. Energia cinetică maximă o vor avea fotoelectronii pentru care  $\Delta E$  este neglijabil ( $\Delta E = 0$ ). Rezulta

$$\left( \frac{1}{2} m_o v^2 \right)_{\max} = h(\nu - \nu_o) \quad (1.32)$$

Această relație este în concordanță cu rezultatele experimentale exprimată prin relația (1.26).

Comparând relațiile (1.32) și (1.26) se observă că

$$\begin{aligned} b &= h \\ a &= -h\nu_o = -L_e \end{aligned} \quad (1.33)$$

Relația (1.32) reprezintă celebra *ecuație a efectului fotoelectric a lui Einstein* care se poate scrie

$$\boxed{h\nu = L_e + E_{c\max}} \quad (1.34)$$

Mărimea  $L_e$ , cunoscută ca **lucrul de extracție** al materialului este o constantă caracteristică materialului fotocatodului, independentă de frecvența  $\nu$ .

Ecuația (1.34) a reprezentat o previziune teoretică susceptibilă unor verificări experimentale cantitative. Mai mult, ea a oferit posibilitatea determinării constantei lui Planck, ceea ce reprezintă o confirmare a ideilor lui Einstein. De această problemă s-a ocupat, așa cum am spus mai înainte, R.A. Millikan. Metoda lui Millikan este prezentată schematic în Fig. 1.9.

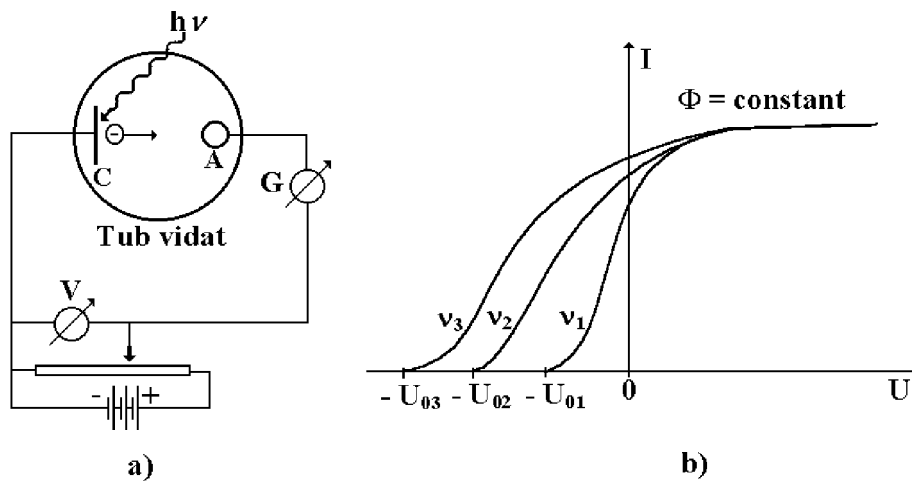


Figura 9

Dacă pe catod se aplică un potențial întârziator atunci, cu creșterea acestuia curentul fotoelectric va scădea și, pentru un anumit potențial  $U_o$ , cei mai energici fotoelectroni nu vor mai ajunge la anod : curentul fotoelectric se va anula. Deci

$$E_{c\max} = eU_o \quad (1.35)$$

Din (1.73) rezultă că  $U_o$ , pentru un anumit fotocatod variază liniar cu frecvența radiației incidente

$$U_o = \frac{h}{e}\nu - \frac{L_e}{e} \quad (1.36)$$

Reprezentarea grafică a potențialului întârziator (de stopare)  $U_o$  în funcție de frecvența  $\nu$  va fi o dreaptă, așa cum se vede din Fig.10.

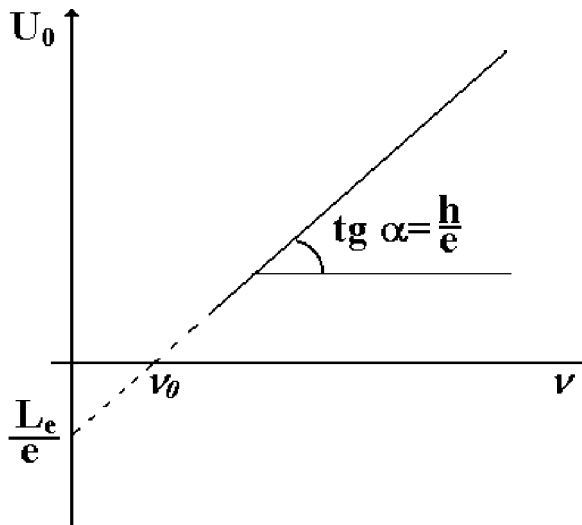


Figura 10

Din panta acestei drepte se poate găsi constanta lui Planck  $\left(\text{tg } \alpha = \frac{h}{e}\right)$  iar din intersecția ei cu axa  $U_o$  se poate găsi constanta de material  $L_e$ .

#### b) Radiația Röntgen

Efectul fotoelectric este o dovadă a faptului că radiația electromagnetică se propagă cu un flux de fotoni, aceștia putând ceda întreaga lor energie electronilor cu care interacționează. Problema se poate pune și invers: energia cinetică a unui electron nu poate fi “transformată” în porți discrete de energie - fotoni ? Un astfel de fenomen a fost descoperit de către fizicianul german W. Röntgen în anul 1895. Röntgen observă că în urma interacțiunii electronilor de



viteză foarte mare cu suprafața unui metal acesta emite o radiație a cărei natură inițial nu a fost cunoscută și, de aceea, a fost denumită la început radiație X.

Pentru producerea radiațiilor X (Röntgen - după numele descoperitorului) s-a folosit un tub vidat ( $p \approx 10^{-5}$  Torr) tubul Coolidge (Fig.11). In acest tub electronii emiși de catodul C sunt accelerați spre anodul A (denumit și anticatod) construit dintr-un material greu fuzibil. Ca urmare a “ciocnirii” cu anodul a electronilor accelerați sub o diferență de potențial de ordinul a 100 kV are loc emisia radiației X (Fig.11).

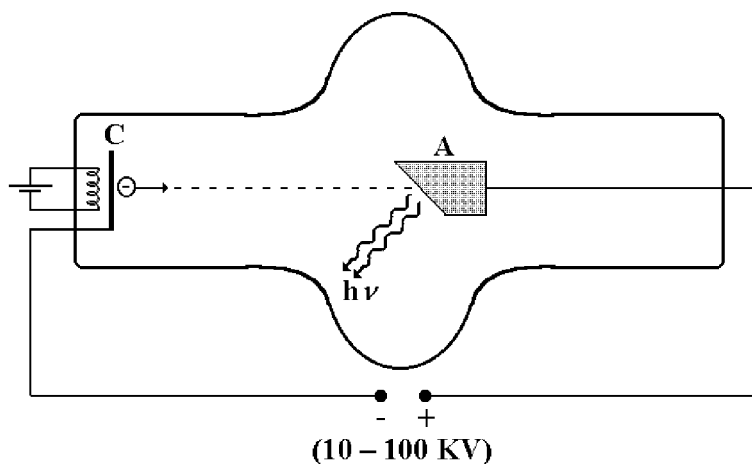


Figura 11

Clarificarea definitivă a naturii radiației Röntgen ca unde electromagnetice a devenit posibilă în anul 1912 când Max von Laune a propus experimente privind difracția acestor radiații folosind ca rețea de difracție rețeaua cristalină. S-a constatat că este îndeplinită condiția de interferență constructivă

$$2d \sin \theta n = k\lambda \quad (k = 1, 2, 3 \dots)$$

unde  $\theta$  este unghiul de incidență pe planul reticular al rețelei iar  $d$  este constanta rețelei. Astfel a fost determinată lungimea de undă  $\lambda$  care s-a găsit a fi cuprinsă aproximativ între 10 și 0,001 nm.

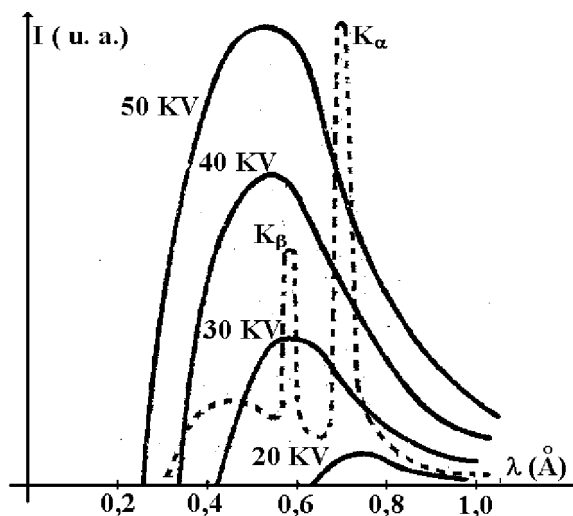
Analiza spectrală a radiației X a pus în evidență un spectru complex constând dintr-un spectru continuu peste care se suprapune un ansamblu de linii (spectrul caracteristic Fig.12).

Spectrul continuu prezintă o scădere bruscă a intensității pentru o anumită lungime de undă  $\lambda_{\min}$  denumită *limita maximă a spectrului*. Calculând energia maximă  $h\nu_{\max}$  constatăm că ea este egală cu energia cinetică a electronilor incidenți

$$\frac{mv_o^2}{2} = eU_o = h\nu_{\max} = h\frac{c}{\lambda_{\min}},$$

de unde

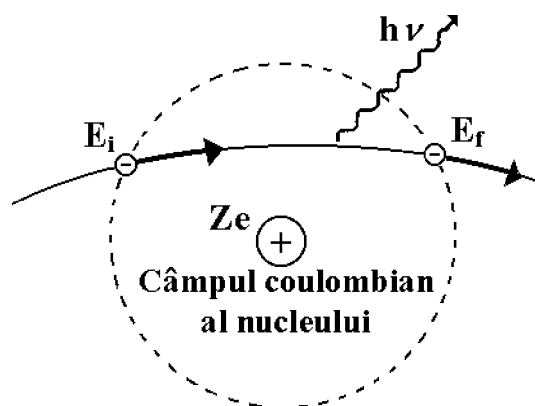
$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU_o}. \quad (1.37)$$



**Figura 12**

Limita maximă a spectrului nu depinde de natura anticatodului și corespunde situației în care întreaga energie cinetică a electronului s-a transformat în energie a unui foton.

Spectrul continuu al radiației X a fost interpretat ca un spectru de frânare în care energia cinetică a electronului accelerat în câmpul coulombian al nucleului se transformă în energie radiantă (Fig.13)



**Figura 13**

La ieșirea din câmpul coulombian al nucleului electronul are o energie mai mică decât la intrarea în câmp, energia fotonului emis fiind:

$$h\nu = E_i - E_f \quad (1.38)$$

Spectrul de linii consta din linii de emisie separate. El depinde de substanța anticatodului, fiecare element emițând un spectru propriu. Spectrul de linii apare ca urmare a tranzițiilor electronilor între nivelele energetice depărtate, nivele situate în apropierea nucleului atomului respectiv.

### c) *Efectul Compton*

O confirmare și mai evidentă a naturii corpusculare a radiațiilor Rontgen o constituie efectul Compton. Studiind difuzia radiației X pe grafit se obțin radiații difuzate în toate direcțiile. Conform teoriei electromagnetice undele care constituie radiația X de frecvență  $\nu$  provoacă oscilații forțate ale electronilor atomilor substanței difuzante iar aceștia, la rândul lor, emit radiații electromagnetice de aceeași frecvență cu a radiațiilor incidente, în toate direcțiile.

Totuși, măsurând lungimea de undă a radiațiilor difuzate se constată că pe lângă radiația având aceeași lungime de undă cu a radiației incidente (difuzia Thomson) există și radiații cu lungimea de undă mai mare). Apariția în radiația difuzată a lungimii de undă diferită de lungimea de undă a radiației incidente a căpătat denumirea de *efect Compton*.

Fenomenul a fost explicat de către Compton folosind punctul de vedere corpuscular asupra naturii radiațiilor X: radiația X este formată din fotoni – particule de energie – care interacționează cu electronii țintei, electroni cvasiliberi și considerați în repaus deoarece energia și impulsul fotonului incident sunt mult mai mari decât energia și impulsul electronului țintă.

La ciocnirea fotonului cu un electron, fotonul transferă electronului un impuls, energia fotonului se micșorează, iar lungimea de undă crește. Schema ciocnirii unui foton cu un electron este reprezentată în Fig.14

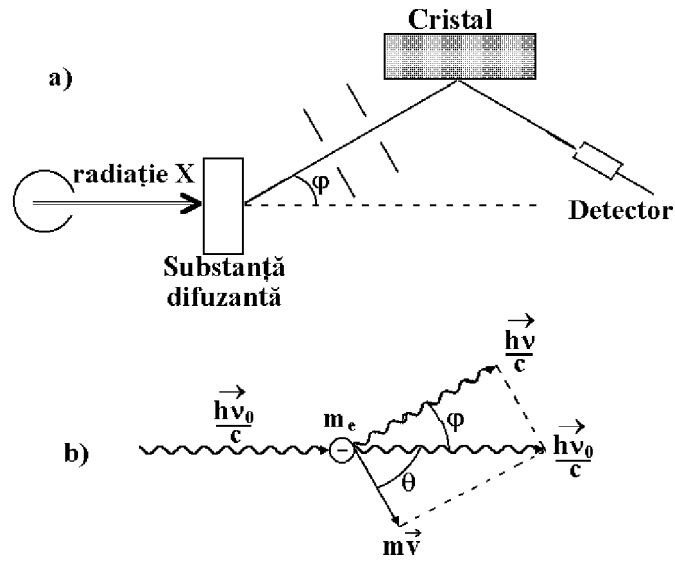


Figura 14

Aplicând legile de conservare ale impulsului și energiei:

$$\frac{h\nu_0}{c} = \frac{h\nu}{c} + m\vec{v} \quad (1.39)$$

și

$$h\nu_0 + m_0c^2 = h\nu + mc^2, \quad (1.40)$$

cu

$$m = \frac{m}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (1.41)$$

se deduce că variația lungimii de undă de unde

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{m_0c} \sin^2 \frac{\varphi}{2} = 2\Lambda \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad (1.42)$$

unde

$$\Lambda = \frac{h}{m_0c} = 0,0242 \text{ Å} \quad (1.43)$$

Formula (1.42) se numește lungime de undă Compton. Ea se verifică experimental ceea ce demonstrează justetea concepției despre proprietățile corpusculare ale undelor electromagnetice.

## CAPITOLUL II

### ***CARACTERUL DISCRET AL STĂRILOR ATOMICE. MODELUL PLANETAR AL ATOMULUI***

#### **2.1. Introducere**

Experimentele de difuzie a particulelor  $\alpha$  pe foițe subțiri din aur, efectuate de către Geiger și Mardsen (1909) după o idee a lui E. Rutherford, au condus la concluzia că atomul are o structură lacunară. După Rutherford atomul este compus dintr-un nucleu de dimensiuni foarte mici, încărcat cu sarcini pozitive, care conține aproape întreaga masă a atomului și din electroni dispuși în jurul nucleului.

După mecanica clasică acest sistem nu poate fi în echilibru decât dacă electronii se află în mișcare de rotație în jurul nucleului, pe orbite circulare. Din punct de vedere ale electrodinamicii clasice un astfel de atom nu va fi stabil căci electronii în mișcare accelerată în jurul nucleului vor emite radiații sub formă de unde electromagnetice și, prin urmare, se vor apropia progresiv de nucleu.

Pe de altă parte frecvența de rotație în aceste condiții se va modifica continuu și deci radiația emisă de către atom ar trebui să aibă o distribuție continuă a energiei. Acest lucru nu se întâmplă, fapt demonstrat de studiul experimental al spectrelor emise de către atomi. Astfel, în anul 1885, J.J. Balmer studiind spectrul hidrogenului găsește că lungimile de undă a celor 9 linii spectrale ale hidrogenului, cunoscute atunci, pot fi calculate cu relația

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (2.1)$$

cu  $B = 3645,6 \text{ \AA}$  și  $n = 3, 4, 5, \dots$

J. Rydberg transcrie formula lui Balmer sub forma

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (2.2)$$

unde  $\tilde{\nu}$  reprezintă numărul de lungimi de undă cuprinse în unitatea de lungime și se numește *număr de undă*

Tot Rydberg, în 1890, arată că și liniile spectrale ale altor elemente, în special ale metalelor alcaline, au numărul de undă dat de o relație asemănătoare cu (2.2). Toate aceste rezultate, obținute înainte ca Planck să emită ipoteza care-i poartă numele, arată caracterul discontinuu al distribuției energiei în spectrul emis de către atomi.

## 2.2. Postulatele lui Bohr. Consecințe

Pentru a înlătura instabilitatea electrodinamică a modelului planetar precum și pentru explicarea mecanismului de emisie și de absorbție a energiei de către un atom, Niels Bohr (1913) concepe un model atomic care are la bază ipoteza cuantelor a lui Planck.

La baza modelului său construit pentru cel mai simplu atom, *atomul de hidrogen*, Bohr admite două postulate noi.

1. Traectoriile electronului în atomul de hidrogen sunt acelea pentru care momentul unghiular al electronului este un multiplu întreg a unui moment unghiular elementar  $\hbar$

$$m_0 v r = n \hbar \quad \text{cu } n = 1, 2, 3 \quad (2.3)$$

$v$  este viteza electronului,  $r$  - raza traiectoriei circulare,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ( $h$  - constanta lui Planck) și  $m_0$  - masa de repaus a electronului. Orbitale pentru care este îndeplinită condiția (2.3) se numesc *orbite staționare*.

2. Când un electron descrie o orbită staționară atomul nu emite și nu absoarbe radiații. Emisia (sau absorbția) radiației este determinată de trecerea de pe o orbită staționară cu energia  $E_n$  pe o altă orbită staționară, cu energia mai mică (sau mai mare)  $E_{n'}$ . Frecvența radiației emise sau absorbite este dată de relația

$$\nu_{n'n} = \frac{1}{h} (E_n - E_{n'}) \quad (2.4)$$

Energia fotonului emis (sau absorbit) este egală cu diferența dintre energia finală și energia inițială a atomului.

Pornind de la aceste postulate Bohr calculează, pentru atomul de hidrogen și pentru ionii hidrogenoizi ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$  ...), energia totală a electronului în atom în stare staționară (care în condițiile în care se consideră că nucleul este în repaus, este chiar energia totală a electronului), precum și razele orbitelor staționare.

Stabilitatea mișcării electronului pe o orbită staționară impune ca forța exercitată asupra electronului ce se mișcă în câmpul coulombian al nucleului să joace rolul unei forțe centripete

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_0 v^2}{r} \quad (2.5)$$

Energia potențială a electronului în câmpul coulombian al nucleului este

$$E_p = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.6)$$

iar energia cinetică, ținând seama și de relația (2.5) se scrie

$$E_c = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (2.7)$$

Prin urmare energia totală are expresia

$$E = E_c + E_p = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (2.8)$$

Consecința imediată a postulatului cuantificării orbitelor se reflectă în expresia

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_0 Ze^2} n^2 \quad (2.9)$$

care arată că orbitele electronilor au raze care variază proporțional cu pătratul numerelor întregi succesive . 1, 2,3, ... (Fig.15)

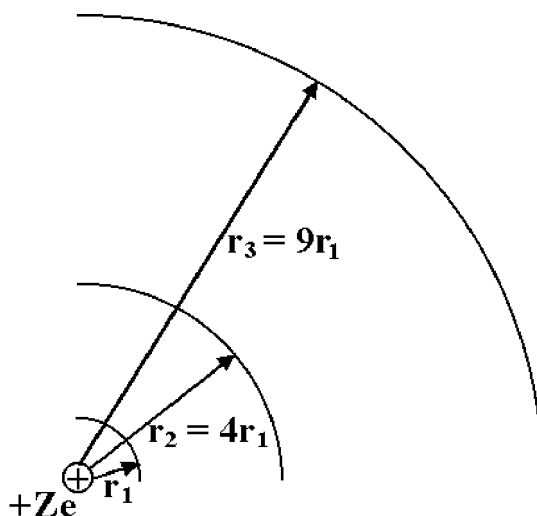


Figura 15

Raza  $r_1$  a celei mai mici orbite se numește *rază Bohr*. Valoarea sa (pentru  $n = 1$  și  $Z = 1$ ) este

$$r_1 = \frac{\epsilon_0 h^2}{4m_0 Z e^2} = 0,528 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (2.10)$$

Înlocuind (2.9) în (2.8) rezultă

$$E_n = -\frac{m_0 Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (2.11)$$

Expresia (2.11) reprezintă energia atomului de hidrogen în starea cuantică caracterizată de numărul  $n$ . Rezultă că energia atomului de hidrogen nu variază în mod continuu la trecerea de la o stare energetică la altă stare energetică; ea este proporțională cu  $1/n^2$ . *Fiecărei valori a lui  $n$  îi corespunde un nivel energetic sau o stare staționară.*

Se observă că atunci când  $n \rightarrow \infty$ ,  $r_n \rightarrow \infty$  și  $E_n \rightarrow 0$  ceea ce corespunde situației când electronul este îndepărtat de nucleu până la o distanță la care forța de interacțiune electron - nucleu nu se mai manifestă ; electronul devine liber.

Relația (2.11) permite să se calculeze energia corespunzătoare fiecărei stări cuantice (orbite) a atomului. Astfel, energia electronului pe prima orbită a atomului de hidrogen ( $n = 1$ ,  $Z = 1$ ) este

$$E_1 = -\frac{m_0 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -13,59 \text{ eV} \quad (2.12)$$

Starea atomului corespunzătoare acestei energii se numește stare fundamentală.

*Energia de ionizare reprezintă acea energie care trebuie comunicată unui electron pentru ca acesta să treacă de pe nivelul fundamental la infinit și este egală, pentru atomul de hidrogen cu valoarea calculată în (2.12) cu semn schimbat. Energia de legătură este energia emisă de către atom când electronul trece din starea liberă (de la infinit) în starea legată caracterizată prin numărul cuantic  $n = 1$ . Numeric aceasta este egală cu energia de ionizare.*

Se poate arăta că viteza electronului, pe diferite orbite staționare, se exprimă prin relația

$$v_n = \frac{Z e^2}{2\epsilon_0 h} \cdot \frac{1}{n} \quad (2.13)$$

o mărime, de asemenea, cuantificată.

Pe prima orbită viteza electronului în atomul de hidrogen ( $n = 1$ ,  $Z = 1$ ) are valoarea



$$v_1 = \frac{e^2}{2\epsilon_0 h} = 2,18 \cdot 10^6 \text{ m / s} \quad (2.14)$$

Această viteză este mai mică decât viteza luminii ceea ce justifică, în prima aproximație, ne luarea în considerare a efectului relativist (variația masei cu viteza).

### 2.3. Diagrama nivelelor energetice. Serii spectrale ale atomului de hidrogen

Relația (2.11) poate fi reprezentată grafic pe o diagramă în care pe verticală sunt plasate energiile corespunzătoare diferitelor valori ale numărului cuantic principal  $n$  iar liniile orizontale corespund nivelelor energetice (Fig.16).

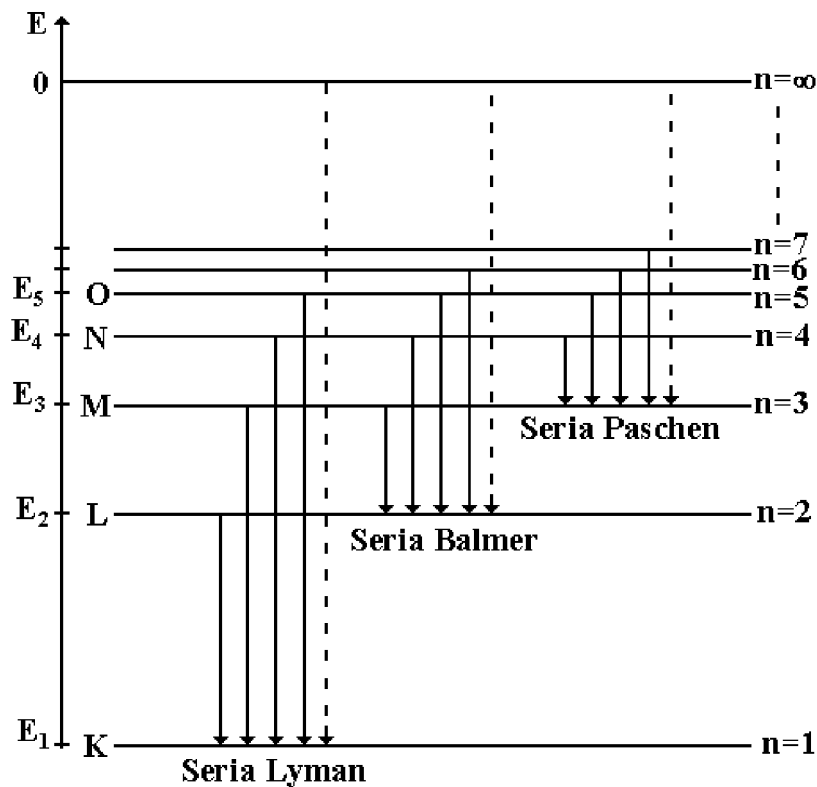


Figura 16

Linia orizontală cea mai de jos (corespunzătoare lui  $n = 1$ ) reprezintă **starea fundamentală** a atomului. Stările energetice corespunzătoare lui  $n = 2, 3, 4$ , se numesc **stări excitate**. La trecerea de pe o stare excitată pe nivelul fundamental sau pe o altă stare excitată de energie mai joasă atomul emite o radiație a cărei energie este egală cu diferența energiilor celor două stări. Totalitatea acestor radiații constituie un **spectru de emisie**.

Să considerăm tranziția de pe un nivel caracterizat de numărul cuantic principal  $n'$  pe un nivel caracterizat de numărul cuantic principal  $n$  (cu  $n < n'$ ). Folosind relația (2.11) obținem pentru diferența energiei dintre cele două nivele următoarea expresie :

$$E_{n'n} = \frac{m_0 Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right] = h \nu_{n'n} = h \frac{c}{\lambda} \quad (2.15)$$

Ultima relație permite să găsim o expresie pentru numărul de undă, notat cu  $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right] \quad (2.16)$$

unde

$$R = \frac{m_0 Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \quad (2.17)$$

reprezintă **constanta lui Rydberg**. Valoarea acestei constante, acceptată în spectroscopia atomică, este  $R = 109,677 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ .

Unei anumite valori a lui  $n$  îi corespunde un număr mare de valori ale lui  $n'$ . Ansamblul radiațiilor emise în urma tranzițiilor de pe toate nivelele  $n'$  pe un nivel  $n$  dat formează o **serie spectrală**. Astfel, în cazul atomului de hidrogen sau a atomilor hidrogenoizi au fost găsite experimental următoarele serii spectrale care poartă denumiri după numele descoperitorilor (Fig.16).

Pentru  $n = 1$  și  $n' = 2, 3, 4, 5, \dots$  se obține **seria Lyman**. Aceasta este situată în domeniul ultraviolet. Atunci când  $n' \rightarrow \infty$  rezultă  $\tilde{\nu}_{L\infty} = R$  și reprezintă **limita seriei**, adică radiația cu cea mai mică lungime de undă.

Pentru  $n = 2$ ,  $n' = 3, 4, 5, \dots$  se obține **seria Balmer**. Această serie este situată în domeniul vizibil și limita seriei este  $\tilde{\nu}_{LB} = \frac{R}{4}$ .

Pentru  $n = 3$ ,  $n' = 4, 5, 6, 7, \dots$  se obține **seria Paschen** situată în domeniul infraroșu și având limita seriei  $\tilde{\nu}_{LP} = \frac{R}{9}$ .

Pentru  $n = 4$ ,  $n' = 5, 6, 7, 8, \dots$  se obține **seria Brackett** situată, de asemenea, în domeniul infraroșu. Limita seriei este  $\tilde{\nu}_{LBr} = \frac{R}{16}$ .

Pentru  $n = 5$ ,  $n' = 6, 7, 8, 9, \dots$  se obține **seria Pfund**. Această serie este situată în domeniul infraroșu îndepărtat și are limita seriei dată de relația  $\tilde{\nu}_{\text{Pf}} = \frac{R}{25}$ .

O confirmare imediată a teoriei lui Bohr a fost concordanța dintre lungimile de undă calculate folosind relația (2.16) pentru  $n = 2$  și  $n' = 3, 4, 5$ , și cele calculate cu ajutorul relației (2.1) stabilită empiric de către Balmer.

Pentru  $n' = 3$  se obține prima linie din **seria Balmer** notată cu  $H_\alpha$ , pentru  $n' = 4$  se obține a doua linie din seria Balmer notată cu  $H_\beta$  etc.

Ultima linie (limita seriei) corespunde valorii  $n = \infty$ , Fig.16. Lungimea de undă a acestei ultime linii are valoarea  $\lambda_\infty = \frac{4}{R}$  și este în bună concordanță cu valoarea determinată experimental.

## 2.4. Emisia și absorbția energiei de către atom. Experimentul lui Frank și Hertz

Scopul experimentului lui Franck (1913) este de a verifica experimental postulatul stărilor staționare a lui Bohr, demonstrând astfel caracterul discret al stărilor atomice. Schema instalației experimentale este prezentată în Fig. 17

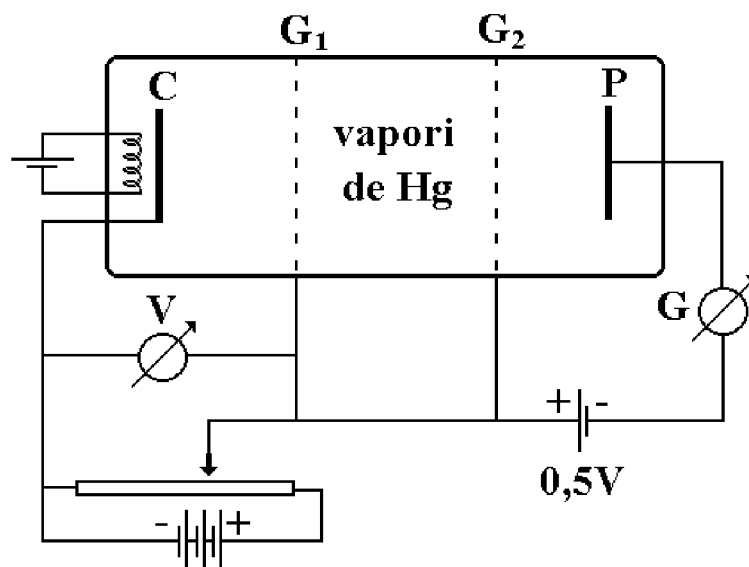


Figura 17

Între catodul incandescent C și grila  $G_1$  se aplică o diferență de potențial  $U$  care accelerează electronii emiși de catodul C. Electronii pătrund în spațiul dintre grilele  $G_1$  și  $G_2$ , aflate la același potențial. Între grila  $G_2$  și placa P se aplică o mică tensiune de frânare (0,5 V). Dacă un electron trece prin grila  $G_2$  cu o energie mai mică de 0,5 eV atunci el nu va ajunge la placa P. Numai electronii cu energii mai mari de 0,5 eV ajung la placa P. Numărul lor determină valoarea intensității curentului, măsurată de galvanometrul G. S-a obținut caracteristica curent – tensiune care are forma din figura 18.

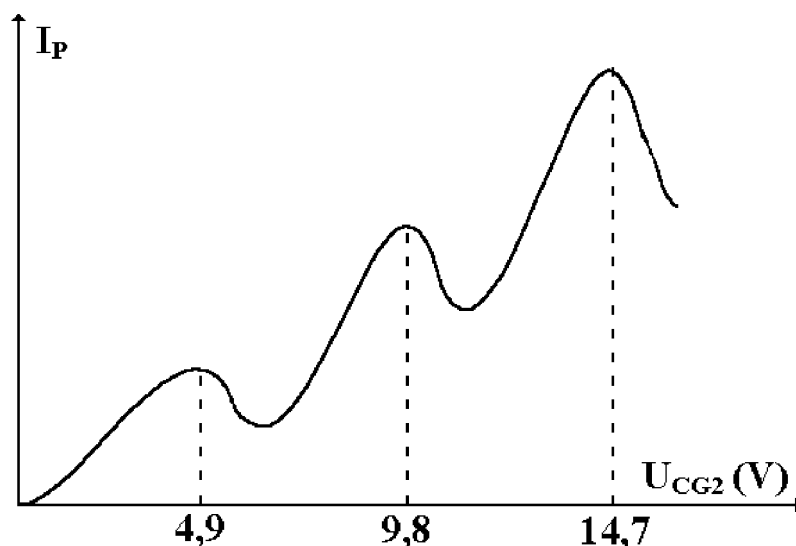


Figura 18

Specificam faptul că în spațiul de ciocnire (între grilele  $G_1$  și  $G_2$ ) există o atmosferă de vapori de mercur la o presiune de circa 1 Torr.

Se constată că intensitatea curentului prezintă o serie de maxime care sunt egal depărtate între ele. Distanța dintre maximele succesive este de 4,9 V.

Pentru explicarea formei caracteristicii curent-tensiune trebuie să se admită că la ciocnirea electronilor cu atomii de mercur, aceștia pot absorbi doar cantități de energie discrete egale cu 4,9 eV. Dacă energia electronului este mai mică de 4,9 eV, atunci ciocnirile lor cu atomii de mercur pot fi numai elastice și electronii ajung la grilă cu o energie suficientă pentru a învinge potențialul întârziator dintre grila  $G_2$  și placa P. Când diferența de potențial atinge valoarea de 4,9 eV, electronii având această energie, la ciocnirea lor neelastică cu atomii de mercur aflați în imediata vecinătate a grilei  $G_1$  vor ceda acestora toată energia lor și din acest moment, nu vor putea învinge diferența de potențial de frânare dintre grila  $G_2$  și placa P. La placa P vor ajunge mai puțini electroni și

anume, numai aceia care nu au suferit ciocniri neelastice și, de aceea, intensitatea curentului începe să scadă.

Crescând diferența de potențial  $U$  peste valoarea 4,9 V electronii nu mai transferă energie atomilor de mercur ei suferind, din nou, numai ciocniri elastice. De aceea ei reușesc să învingă potențialul întârziator și intensitatea curentului începe din nou să crească. Când se atinge diferența de potențial de 9,8 V electronul, după o ciocnire neelastică pierde energia de 9,8 V. La a doua ciocnire neelastică electronul își pierde toată energia sa și nu poate ajunge la placa P. De aceea curentul începe să scadă (al doilea maxim pe caracteristica curent tensiune).

Următoarele maxime se explică în mod analog. Din studiile spectrale rezultă că energia stării fundamentale a atomului de mercur diferă de energia celei mai apropiate stări excitate cu 4,9 eV, fapt ce demonstrează caracterul discret al stărilor sistemelor atomice.

Experimente asemănătoare au fost realizate și în cazul altor atomi pentru care au fost obținute diferențe de potențial caracteristice, denumite *potențiale de rezonanță*. De exemplu pentru potasiu potențialul de rezonanță este de 1,63 V, pentru sodiu este de 2,12 V etc. *Potențialul de rezonanță corespunde tranziției atomului din starea fundamentală (cu energia minimă) în cea mai apropiată stare excitată.* În atom, în afară de cea mai apropiată (prima) stare excitată există și alte stări excitate. Dacă atomului i se comunică o energie suficientă pentru a putea trece într-o stare excitată superioară el poate efectua această tranziție.

*În concluzie putem spune că stările sistemelor atomice variază numai în mod discret.* Concepția asupra caracterului discret al stărilor atomice se află în contradicție cu fizica clasică. Aceasta înseamnă că fizica clasică nu se poate aplica pentru descrierea comportării sistemelor atomice.

## CAPITOLUL III

### *PROPRIETĂȚILE ONDULATORII ALE PARTICULELOR*

#### **3.1. Deficiențele modelului Bohr**

Modelul Bohr a constituit un pas important în dezvoltarea teoriei structurii atomului. Modelul a evidențiat faptul că fizica clasică nu poate fi folosită pentru studiul fenomenelor interatomice. Modelul a stimulat o serie de experimente care au condus la dezvoltarea teoriei atomului (vezi de exemplu experimentele lui Franck și Hertz sau experimentul Einstein – de Haas). Modelul prezintă însă o serie de neajunsuri pe care le vom sublinia în cele ce urmează.

Modelul lui Bohr nu este nici consecvent clasic dar nici consecvent cuantic. Alături de principiile fundamentale ale mecanicii clasice și electromagnetismului au fost introduse postulate noi cu caracter cuantic care erau în contradicție cu ceea ce rezulta din aplicarea acestor principii. Legile de cuantificare erau suprapuse fizicii clasice fără o legătură logică. Iată câteva dintre cazurile de neconcordanță între teorie și experiment:

- studiul proprietăților magnetice ale atomului a arătat că între teorie și datele experimentale există doar o concordanță calitativă. De asemenea, numărul de orientări ale momentului magnetic în prezența unui câmp magnetic exterior nu este de trei - cum rezultă din modelul Bohr – ci numai două;
- modelul Bohr nu poate realiza problema atomilor multielectronici, nici chiar a atomului de He;
- modelul lui Bohr nu a putut explica despicarea naturală a nivelelor de energie și a liniilor spectrale și nici despicarea indusă (efectele Zeeman și Stark).

În această situație era necesară o nouă teorie pentru fenomenele atomice. Trebuiau formulate principii noi care să permită descrierea proceselor atomice într-o manieră logică și generală.

### 3.2. Ipoteza lui de Broglie

Se știe că radiația electromagnetică are o natură duală: unele fenomene (cum ar fi refracția, interferența, difracția) pot fi explicate considerând radiația electromagnetică ca o undă, altele (cum ar fi efectul fotoelectric, efectul Compton) pot fi explicate luând în considerare natura corpusculară a radiației electromagnetice.

Ideia dualității undă-crepuscul din cazul radiației electromagnetice a fost extinsă și la particulele cu masă de repaus diferită de zero (electroni, protoni, neutroni). Deoarece radiațiile electromagnetice au un caracter dual este normal să se presupună că și particulele au același caracter dublu și deci, în anumite situații, acestea se pot manifesta ca unde. Această ipoteză a fost emisă în anul 1924 de către Louis de Broglie care asociază unei particule cu masa de repaus diferită de zero aflată în mișcare, o funcție periodică punând bazele a ceea ce se numește *mecanica ondulatorie*, aplicabilă sistemelor microscopice. Undele asociate particulelor se numesc unde de Broglie.

Prin urmare, după Broglie, oricărei microparticule (electron, protoni, atom, moleculă) care are o energie  $W$ , un impuls  $\vec{p}$  și o masă  $m_0$  i se asociază o undă plană

$$\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (3.1)$$

unde  $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$  este vectorul de undă,  $A$  este amplitudinea undei și  $\omega$  este pulsația.

Particula este caracterizată prin mărimile  $W$  și  $\vec{p}$  iar unda prin mărimile  $\omega$  și  $\vec{k}$ . Între aceste mărimi există relațiile:

$$W = \frac{h}{2\pi} \omega = h\nu \text{ și } \vec{p} = \frac{h}{2\pi} \vec{k} \quad (3.2)$$

Lungimea de undă a undei de Broglie este dată de relația

$$p = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{h}{\lambda} \quad \text{deci} \quad \lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi}{k} \quad (3.3)$$

Relațiile (3.2) și (3.3) poartă denumirea de ecuațiile lui de Broglie. Aceste relații leagă mărimile care exprimă proprietățile ondulatorii ale particulelor de mărimile care exprimă proprietățile lor corpusculare.

Relația undei de Broglie (3.1) se mai poate scrie

$$\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{\frac{2\pi i}{h}(Wt - \vec{p} \cdot \vec{r})}$$

### 3.3. Relația de incertitudine a lui Heisenberg

O altă idee care deosebește fundamental comportarea microparticulelor de “obiectele” obișnuite se datorește lui Werner Heisenberg (1927). Acesta arată că, pentru variabilele canonice conjugate  $\vec{r}(x, y, z)$  și  $\vec{p}(p_x, p_y, p_z)$  sunt valabile relațiile:

$$\begin{aligned}\Delta x \cdot \Delta p_x &\geq \hbar \\ \Delta y \cdot \Delta p_y &\geq \hbar \\ \Delta z \cdot \Delta p_z &\geq \hbar\end{aligned}\tag{3.4}$$

Aceste relații poartă denumirea de *relațiile de incertitudine ale lui Heisenberg*. Ele arată că produsul dintre incertitudinea (imprecizia) în determinarea poziției microparticulei și incertitudinea în determinarea impulsului acesteia nu poate fi mai mică decât constanta lui Planck.

Deci, pe de o parte microparticulele prezintă caracteristici specifice mecanicii ondulatorii și, pe de altă parte, potrivit relațiilor lui Heisenberg, microparticulele nu pot fi caracterizate de traiectorii în sensul clasic al cuvântului. Adică, dacă poziția  $x$  a unei microparticule este bine determinată ( $\Delta x = 0$ ) atunci impulsul său  $p_x$  nu are o valoare bine determinată și invers, dacă  $\Delta p_x = 0$  atunci poziția unei microparticule nu poate fi cunoscută cu precizie. Heisenberg trage concluzia că, la nivel atomic, trebuie să renunțăm la noțiunea de traiectorie a unui microobiect (electronul, de exemplu) ca o linie infinit de subțire așa cum eram obișnuiți în mecanica clasică.



### 3.4. Confirmarea experimentală a proprietăților ondulatorii ale particulelor. Experimentul lui Davisson și Germer

Undele de Broglie prezintă o serie de proprietăți asemănătoare undelor electromagnetice: dispersie, difracție ... Se poate arăta că viteza particulei este egală cu viteza de grup a undei de Broglie.

În modul cel mai distinct proprietățile ondulatorii se manifestă în fenomenul de difracție, fenomen a cărui condiții de observare sunt determinate de lungimea de undă. Lungimea undelor de Broglie este foarte mică. Un electron de sarcină  $e$  și masă de repaus  $m_0$ , accelerat la o diferență de potențial  $U$  capătă o viteză  $v$  ce poate fi determinată din legea de conservare a energiei

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m_e}}$$

Lungimea de undă de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} = \frac{h}{\sqrt{2eUm_0}}$$

Înlocuind  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C și  $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-31}$  Kg rezultă

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{U}} \text{ \AA}$$

unde  $U$  este tensiunea exprimată în volți.

Din (3.6) rezultă că în cazul când energia electronului este de ordinul câtorva electron volți lungimea undelor de Broglie este de ordinul 1 nm, adică de ordinul distanțelor atomice în cristale. De aceea proprietățile ondulatorii ale electronilor pot fi constatate în experiențele de difracție pe cristale.

Davisson și Germer au studiat reflexia unui fascicul de electroni pe suprafața unui cristal.

Asupra unui monocristal de nichel au fost îndreptați electroni având o energie de câteva zeci de eV. (Fig.19)

Variind unghiul de incidență a electronilor pe suprafața cristalului s-a înregistrat variația intensității fascicului reflectat. Dependența intensității fluxului reflectat în funcție de unghiul de tangență  $\phi$  este arătat în Fig. 20. Din diagrama

polară se vede clar maximul intensității fascicului reflectat pentru un anumit unghi de tangență.

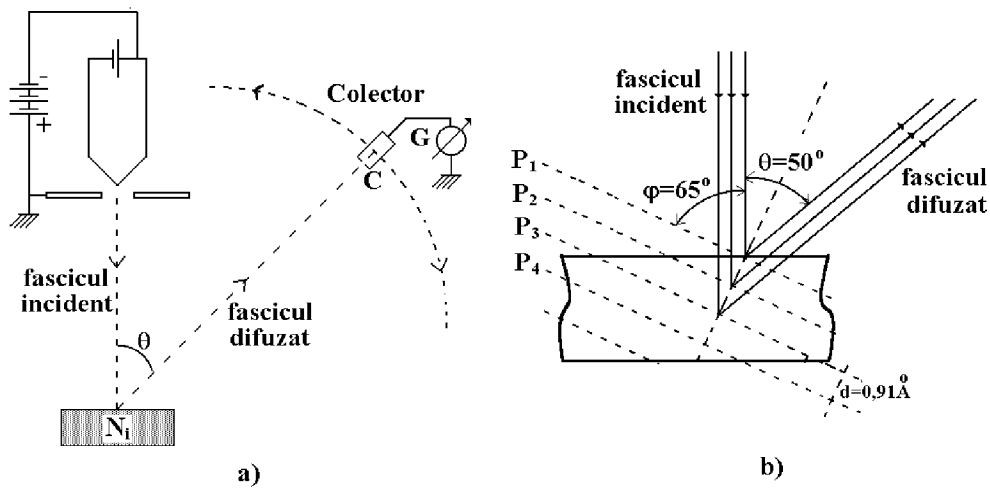


Figura 19

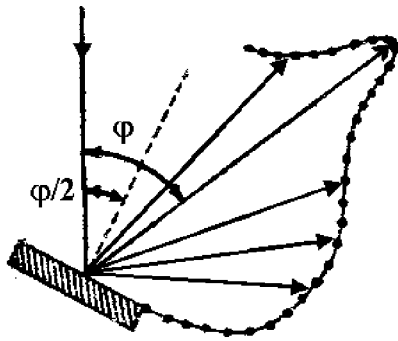


Figura 20

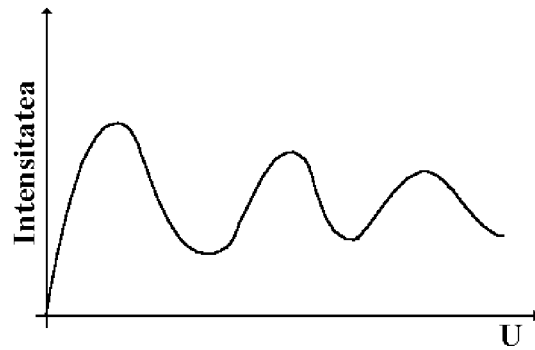


Figura 21

Apoi, menținând constant unghiul sub care cade fasciculul de electroni pe cristal, se măsoară intensitatea fascicului în funcție de energia electronilor (adică de diferența de potențial  $U$ ). Intensitatea fluxului de electroni reflectați se măsoară după intensitatea curentului la colectorul de electroni C (Fig.19). Rezultatele experimentale sunt arătate în Fig.21.

Rezultatele experimentului lui Davisson și Germer au fost interpretate ca o manifestare a naturii ondulatorii a electronilor și au confirmat cantitativ justetea relațiilor lui de Broglie.

Astfel, folosind relația Wulf – Bragg  $2d \sin \varphi = k\lambda$  cu  $\lambda = 1, 2, \dots$  valabilă pentru undele electromagnetice (vezi cazul difracției radițiilor X pe cristale) s-a putut determina lungimea de undă a undelor de Broglie. Astfel pentru  $U = 54 \text{ V}$ ,  $\varphi = 50^\circ$ ,

$d = 0,91 \text{ \AA}$  și  $k = 1$  rezultă  $\lambda = 1,65 \text{ \AA}$ . Din relația (2.23) se obține  $\lambda = 1,67 \text{ \AA}$ , o valoare în foarte bună concordanță cu cea obținută folosind relația caracteristică undelor.

Din (2.22), folosind relația Wulf - Bragg rezultă

$$\sqrt{U_n} = \frac{h}{\sqrt{2m_o U}} \cdot \frac{1}{\lambda} = \frac{h}{\sqrt{2m_o U}} \cdot \frac{k}{2d \sin \varphi} = \text{const} \cdot k \quad (3.7)$$

adică maximele intensității electronilor reflectați (pentru un  $\varphi$  constant) sunt echidistante, având distanța dintre ele egală cu  $\sqrt{U}$  (Fig.22).

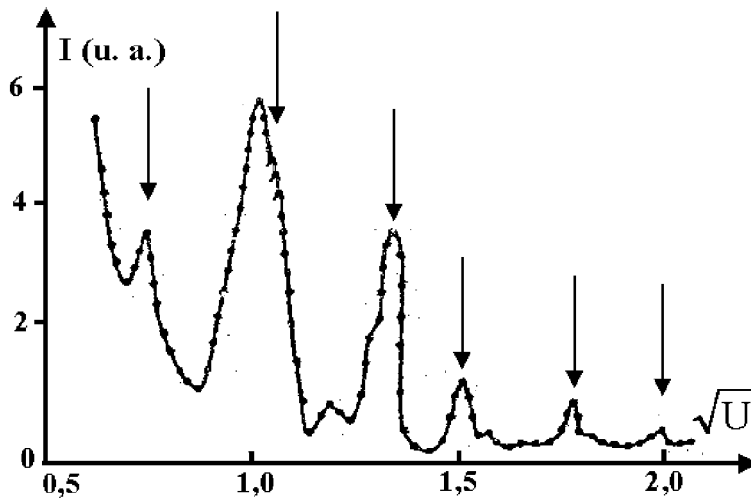


Figura 22

Caracterul dependenței (3.7) a fost confirmat experimental însă s-a observat o oarecare abatere de la estimările teoretice. Săgețile din figură indică poziția maximelor calculate după formula (3.7). Se vede că între poziția maximelor experimentale și teoretice are loc o abatere sistematică care se micșorează odată cu creșterea energiei electronilor. Caracterul sistematic al abaterilor dintre teorie și experiment se poate explica luând în considerare refracția undelor electronice.

### 3.5 Ecuația de undă a lui Schrodinger. Semnificația fizică a funcției de undă.

Funcția de undă  $\psi(\vec{v}, t)$  care caracterizează proprietățile ondulatorii ale particulelor trebuie să satisfacă ecuația undelor

$$\Delta\varphi(\vec{r},t) - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \varphi(\vec{r},t)}{\partial t^2} = 0 \quad (3.8)$$

Dacă se consideră o undă monocromatică atunci se poate căuta soluția ecuației ( ) de formare

$$\Delta\psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})e^{-2\pi i vt} \quad (3.9)$$

unde  $\psi(\vec{r})$  este funcția amplitudine.

Înlocuind soluția (3.9) în ecuația (3.8) rezultă

$$\Delta\psi(\vec{r}) + -\frac{4\pi v^2}{v^2} \psi(\vec{r}) = 0$$

sau

$$\Delta\psi + k^2\psi = 0 \quad (3.10)$$

unde  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  este vectorul de undă.

Ținând seama că  $\lambda = \frac{h}{m_o v}$  cu  $v = \sqrt{\frac{2E_c}{m_o}}$  rezulta ecuația

$$\Delta\psi + -\frac{8\pi^2 m_o}{h^2} (E - E_p) \psi = 0 \quad (3.11)$$

*Aceasta este ecuația lui Schrodinger independentă de timp sau ecuația stărilor staționare.*

În fizica cuantică funcția de undă are o interpretare statistică.

$|\psi|^2 = \psi\psi^*$  determină probabilitatea ca particula caracterizată de funcția de undă  $\psi$  să se găsească la momentul  $t$  într-o poziție delimitată de coordonatele

$x - x + dx; y - y + dy$  și  $z - z + dz$ . Această probabilitate va fi

proporțională cu elementul de volum  $dV = dxdydz$ . Notând cu  $dP$  această probabilitate avem :

$$dP = |\psi|^2 dV$$

de aici rezultă

$$|\psi|^2 = \frac{dP}{dV} \quad (3.12)$$

$|\psi|^2$  se numește *densitatea de probabilitate*. *Densitatea de probabilitate joacă rolul unei funcții de distribuție*.

Probabilitatea de a găsi particula considerată la un moment fixat  $t$  într-un volum finit  $V$ , care poate fi volumul atomului, este

$$P = \int_V dP = \int_V |\psi|^2 dV = 1 \quad (3.13)$$

Această probabilitate este egală cu 1 certitudine în cazul unui electron legat.

Condiția (3.13) în mecanica cuantică se numește condiția de normare a funcției de undă.

### **3.6. Condiții care se impun funcției de undă, Valori proprii și funcții proprii.**

În cazul mecanicii cuantice starea unui sistem fizic (corp microscopic) este descrisă de funcția de undă a sistemului. Așa cum în mecanica clasică problema este de a determina poziția și viteza unui sistem fizic (corp macroscopic) în mecanica cuantică problema este de a determina funcția de undă. Funcția de undă este soluția ecuației lui Schrodinger.

Pentru ca rezultatele obținute pe baza soluțiilor ecuației lui Schrodinger să fie în concordanță cu rezultatele experimentale, asupra acestor soluții se impun o serie de condiții:

- a) Funcția de undă trebuie să fie continuă și să aibă derivată continuă; această condiție conduce, în particular, la continuitatea densității de sarcină și a densității de curent.
- b) Funcția de undă trebuie să fie finită în tot spațiul (volumul atomului) deoarece, în caz contrar, interpretarea probabilistă a lui  $|\psi|^2$  își pierde sensul.
- c) Funcția de undă trebuie să fie univocă – să aibă o singură valoare în fiecare punct. Dacă  $\psi$  ar avea mai multe valori nu am ști care este valoarea corectă

pentru a o folosi în calculul probabilității de a găsi particula (electronul) într-o anumită regiune din vecinătatea nucleului.

Soluțiile ecuației lui Schrodinger care satisfac aceste condiții există numai dacă energia totală  $E$  (care în ecuația (2.28) joacă rolul unui parametru) ia un șir discret de valori  $E_1, E_2, \dots, E_n$  numite valori proprii, caz în care soluțiile corespunzătoare  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  se numesc funcții proprii sau orbitali atomici.

Valorile  $E_1, E_2, \dots$  ale energiei formează spectrul energetic al atomului. Rezultă că o particulă a cărei mișcare este limitată în spațiu (mișcarea electronului în atom) are un spectru energetic discret; dacă mișcarea particulei nu este limitată spectrul energetic este continuu.

## CAPITOLUL IV

### ***MODELUL CUANTIC ONDULATORIU AL ATOMULUI DE HIDROGEN***

#### ***4.1. Ecuațiile funcțiilor de undă radială și unghiulară***

Considerăm atomul format din nucleul de sarcină  $+Ze$  [ $(Z = 1$  în cazul atomului de hidrogen și  $Z > 1$  pentru ionii hidrogenoizi  $\text{He}^+(Z = 2, \text{Li}^+(Z = 3), \dots)$ ] aflat în repaus. Electronul se mișcă în câmpul coulombian al nucleului având energia potențială

$$E_p = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Ecuația lui Schrodinger (2.28) se scrie :

$$\Delta\psi + \frac{2m_o}{\hbar^2} \left[ E_p + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = 0 \quad (4.1)$$

Scriind laplacianul  $\Delta$  în coordonate sferice  $r, \theta, \varphi$  ecuația ( ) devine

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] + \frac{2m_o}{\hbar^2} \left[ E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = 0 \quad (4.2)$$

Pentru rezolvarea ecuației (4.2) se folosește metoda separării variabilelor admitându-se că funcția  $\psi$  trebuie căutată sub forma unui produs a două funcții: funcția de undă radială  $R(r)$  și funcția de undă unghiulară  $S(\theta, \varphi)$

$$\psi = R(r)S(\theta, \varphi) \quad (4.3)$$

Făcând notațiile simplificatoare

$$\Delta r = \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \quad (4.4)$$

și

$$\Delta_{\theta,\varphi} = \frac{1}{\sin\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \quad (4.5)$$

ecuația (4.2) devine

$$\left( \Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta,\varphi} \right) \psi + \frac{2m_o}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_o r} \right) \psi = 0 \quad (4.6)$$

Înlocuind soluția (4.3) în (4.6) rezultă

$$\left( \Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta,\varphi} \right) RS + \frac{2m_o}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_o r} \right) RS = 0 \quad (4.7)$$

sau, după înmulțire cu  $\frac{r^2}{RS}$

$$\frac{r^2 \Delta_r R}{R} + r^2 \frac{2m_o}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_o r} \right) - \frac{\Delta_{\theta,\varphi} S}{S} \quad (4.8)$$

Deoarece mărimile din membrul stâng al relației (4.8) depind numai de  $r$  iar cele din membrul drept depind numai de  $\theta$  și  $\varphi$  egalitatea (4.8) poate avea loc numai în cazul în care fiecare din cei doi membri sunt egali cu o aceeași constantă  $\lambda$  denumită constantă de separare. Se obține în acest caz ecuațiile

$$\Delta_r R + \left[ \frac{2m_o}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_o r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R = 0 \quad (4.9)$$

și

$$\Delta_{\theta,\varphi} S + \lambda S = 0 \quad (4.10)$$

care reprezintă ecuația radială (4.9) și, respectiv ecuația unghiulară (4.10) pentru funcția de undă.

## 4.2. Soluțiile ecuațiilor unghiulară și radială. Interpretarea lor fizică

Ecuația unghiulară (4.9) poate fi rezolvată, de asemenea, prin metoda separării variabilelor :

$$S(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) \quad (4.11)$$

Soluția pentru funcția  $\Phi(\varphi)$  se găsește de forma



$$\Phi = Ce^{im\varphi} \quad (4.12)$$

unde  $m$  poate lua atât valori pozitive cât și negative care să corespundă și soluției  $e^{-im\varphi}$ .

Impunând condiția ca funcția  $\Phi$  să satisfacă condiția de univocitate impusă de periodicitatea ei,  $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$ , rezultă că mărimea  $m$  poate lua valorile  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$

fiind denumită și *număr cuantic magnetic*.

Pentru funcția de undă  $\Theta$  se obține expresia

$$\Theta_l^m = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2l(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\theta) \quad (4.13)$$

unde  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  se numește *număr cuantic orbital* fiind legat de constanta de separare  $\lambda$  prin relația  $\lambda = l(l+1)$ . De asemenea, din rezolvarea ecuației rezultă și domeniul de variație a lui  $m$  și anume  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$  deci  $\lambda$  poate căpăta  $2l+1$  valori.

Pentru funcția de undă unghiulară totală se obține relația :

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (4.14)$$

care se numește *funcția armonică sferică*.

În relația (4.12)  $C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

Mărimile  $m$  și  $l$  care definesc numerele cuantice magnetic și orbital, în mecanica cuantică apar, nu în mod arbitrar, impuse de postulatele lui Bohr (ca în modelul Bohr) ci ca o consecință a asocierii unei funcții de undă electronului aflat în mișcare în atom și a condițiilor pe care trebuie să le îndeplinească funcția de undă pentru ca soluția ecuației lui Schrodinger să fie în concordanță cu experiența.

### 4.3. Funcția radială

Ținând seama că  $\lambda = l(l+1)$  ecuația pentru funcția de undă radială se poate scrie sub forma:

$$\Delta_r R + \frac{2m_o}{\hbar^2} \left[ E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_o r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_o r^2} \right] R = 0 \quad (4.15)$$

în care, introducând energia potențială efectivă

$$E_{p_{ef}} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_o r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_o r^2} \quad (4.16)$$

se obține

$$\Delta_r R + \frac{2m_o}{\hbar^2} [E - E_{p_{ef}}] R = 0 \quad (4.17)$$

Ecuția (4.17) are exact aceeași formă ca și ecuația lui Schrodinger pentru o particulă care se mișcă unidimensional într-un potențial  $E_{p_{ef}}$ .

Energia potențială efectivă este egală cu soluția a doi termeni de semne opuse. Se observă că, pentru valori mici ale lui  $r$ , al doilea termen din (4.16) este dominant iar pentru distanța  $r$  mare, devine dominant primul termen.

În fig.23 sunt trasate curbele de variație a celor doi termeni din (4.16) în funcție de  $r$ , pentru  $l = 1$  și, de asemenea, curba de variație a energiei potențiale totale  $E_{p_{ef}}$ .

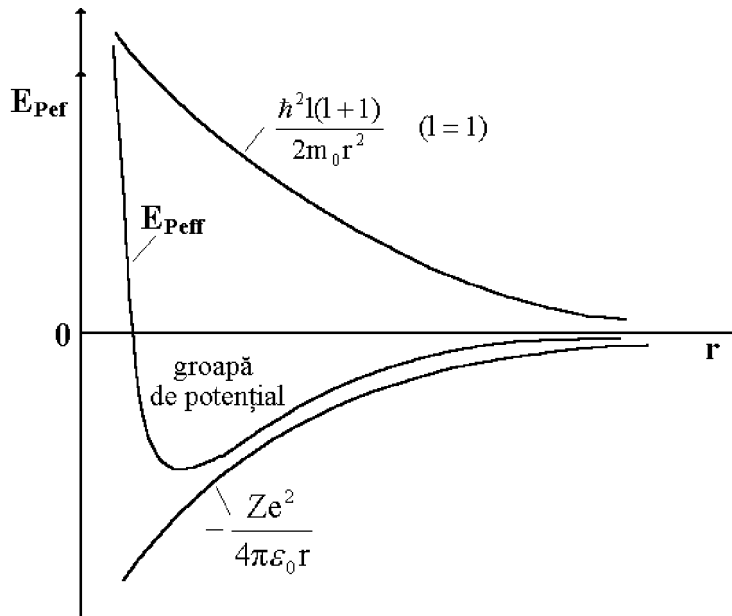


Figura 23

Din grafic rezultă că dacă energia totală este negativă particulele (electronii) se mișcă într-o groapă de potențial (domeniu limitat de ambele părți ale unei bariere de potențial) și, prin urmare, spectrul energetic trebuie să aibă un caracter discret. Deoarece poziția electronului în atom este limitată de o anumită valoare maximă a distanței nucleu – electron, la construirea teoriei atomului trebuie să se considere  $E < 0$ . În acest caz, rezolvând ecuația (4.15) se găsește pentru funcția de undă radială expresia / /)

$$R_{n,l}(r) = r^l e^{-\frac{r}{nr_1}} g_{nl}(r) \quad (4.18)$$

unde funcția  $g_{nl}(r)$  se exprimă prin intermediul polinoamelor Laguerre asociate. Din ecuația (4.15) se poate găsi și spectrul energetic pentru atomul de hidrogen

$$E_n = -\frac{m_o Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (4.19)$$

expresie care corespunde exact valorii obținute și în cazul teoriei lui Bohr. S-a obținut formula nivelelor energetice fără a folosi postulatul lui Bohr, ci din rezolvarea consecventă a ecuației Schrodinger.

#### 4.4. Degenerarea nivelelor energetice

Din cele prezentate rezultă că în timp ce valoarea energiei depinde numai de numărul cuantic principal  $n$ , funcția de undă totală depinde de toate cele trei numere cuantice  $n$ ,  $l$  și  $m$

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)S_{l,m}(\theta,\varphi) \quad (4.20)$$

În afară de starea fundamentală care corespunde valorilor  $n = 1$  și  $l = m = 0$  ale celor trei numere cuantice spunem că toate celelalte stări sunt *degenerate*. Gradul de degenerare se determină astfel: pentru un  $n$  dat care determină energia atomului,  $l$  poate avea  $n$  valori  $[0, 1, \dots, (n-1)]$  și fiecărei valori a lui  $l$  îi corespund  $2l + 1$

valori diferite pentru  $m$ . Rezultă că, pentru o valoare determinată a lui  $n$ , deci pentru fiecare valoare a energiei există atâtea funcții proprii distincte cât este valoarea sumei

$$\sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l m = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (4.21)$$

Prin urmare, gradul de degenerare a fiecărui nivel este egal cu  $n^2$ .

*In concluzie, prin grad de degenerare a unui nivel energetic, se înțelege numărul de funcții proprii distincte corespunzător unei valori proprii (unei energii).*

În tabelul de mai jos sunt prezentate multiplicitățile de degenerare pentru trei valori ale lui  $n$

Tabelul 1

$n$	$l$	$m$	$E_n$	$\Psi_{nlm}$	Starea	Gradul de degenerare
1	0	0	E <sub>1</sub>	$\Psi_{100}$	1s	1
2	0	0	E <sub>2</sub>	$\Psi_{200}$	2s	4
	1	-1,0,1		$\Psi_{21-1}$	2p	
		$\Psi_{210}$				
		$\Psi_{211}$				
3	0	0	E <sub>3</sub>	$\Psi_{300}$	3s	9
	1	-1,0,1		$\Psi_{31-1}$	3p	
	2	-2,-1,0,1,2		.		
				.	3d	
				.		

#### 4.5 Orbitali electronici, Norul electronic

Diferitele stări ale electronului legat se notează prin simboluri. Fiecare simbol conține un coeficient numeric egal cu numărul cuantic principal și o notație literală care corespunde diferitelor valori ale numărului cuantic orbital. Astfel pentru  $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  avem corespunzător notațiile s, p, d, f, g, h, ....

De exemplu starea pentru care  $n = 1$  și  $l = 1$  se notează prin simbolul 1s; pentru  $n = 2, l = 0, 1$  avem stările 2s și 2p pentru  $n = 3, l = 0, 1, 2$  există stările 3s, 3p, 3d ș.a.m.d.

Funcțiile de undă care descriu aceste stări sunt

$$\begin{aligned}\psi_{100} \equiv \psi_{1s} &= \text{const.} e^{-\frac{r}{r_1}}; \quad \psi_{200} \equiv \psi_{21s} = \text{const.} e^{-\frac{r}{r_1} \left(1 - \frac{r}{r_1}\right)}; \\ \psi_{211} \equiv \psi_{2p} &= \text{const.} r e^{-\frac{r}{r_1}} \cos \theta; \quad \psi_{21\pm 1} \equiv \psi_{2p} = \text{const.} r e^{-\frac{r}{r_1}} e^{\pm i\varphi} \sin \theta\end{aligned}\quad (4.22)$$

Din rezolvarea ecuației lui Schrodinger nu se obțin orbitele circulare din cazul modelului Bohr, deoarece, așa cum s-a arătat, mecanica cuantică nu folosește noțiunea de traiectorie. Însă, cunoscând funcția de undă ca soluție a ecuației lui Schrodinger se poate determina probabilitatea de a găsi electronul într-o anumită regiune din vecinătatea nucleului.

Așa cum am văzut din interpretarea fizică a funcției de undă  $|\psi|^2 dV$  reprezintă probabilitatea de a găsi electronul într-un element de volum  $dV$  iar produsul sarcinii electronului e un  $|\psi|^2$  adică  $e|\psi|^2$  reprezintă densitatea medie de sarcină în acest volum elementar.

Dacă se cunoaște  $|\psi|^2$  în fiecare punct din volumul atomului putem afla distribuția statistică a sarcinii în atom pentru o stare cuantică dată.

Probabilitatea de a găsi electronul într-un element de volum  $dV = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi$  centrat pe punctul de coordonate  $(r, \theta, \varphi)$  este dată de relația

$$dP_{nlm}(r, \theta, \varphi) = |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\varphi \quad (4.23)$$

Considerând dependența probabilității de distanța  $r$  a electronului față de nucleu, independent de valorile unghiurilor  $\theta$  și  $\varphi$ , putem calcula probabilitatea de a găsi electronul într-un volum elementar compus între sferele de raze  $r$  și  $r + dr$

$$dP_r = R_{nl}^2(r) dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} S_{lm}^2 \sin \theta d\theta d\varphi = \text{const.} R_{nl}^2(r) r^2 dr = W_{nl}(r) dr \quad (4.24)$$

unde  $W_{nl}(r)$  reprezintă *densitatea radială de probabilitate*.

În Fig.24 este prezentată distribuția radială a densității de probabilitate pentru starea 1s (starea fundamentală).

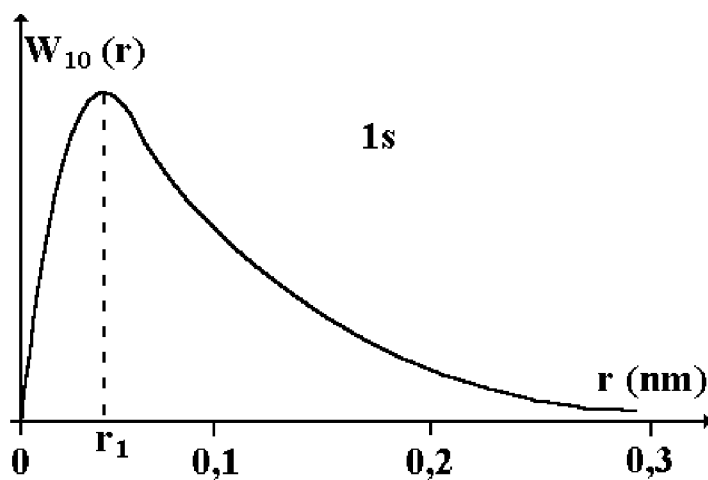


Figura 24.

Se observă că, exceptând cazul  $r = 0$  și  $r \rightarrow \infty$  (limita atomului) pentru care densitatea radială de probabilitate este zero,  $W_{nl}(r)$  este diferită de zero în tot volumul atomului având valoarea maximă la o distanță de nucleu egală cu prima rază Bohr. Prin urmare nu se poate vorbi de o traiectorie a electronului deoarece electronul se poate găsi, cu o anumită probabilitate la diferite distanțe de nucleu.

Forma grafică a probabilității  $W_{nl}(r)$  pentru o stare dată se numește *orbital electronic*. Deoarece această probabilitate este dată prin funcția de undă corespunzătoare, de multe ori această funcție de undă este denumită orbital electronic sau orbital atomic, corespunzător unei stări cuantice a atomului respectiv.

Se pot trasa și graficele densității unghiulare de probabilitate scriind că

$$dP_{\theta,\varphi} = S_{lm}^2(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^2 dr \quad (4.25)$$

Ținând seama că funcția de undă  $R_{nl}(r)$  este normată la unitate rezultă

$$dP_{\theta,\varphi} = S_{lm}^2(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^2 dr \quad (4.26)$$

unde  $W_{nl}(\theta)$  reprezintă densitatea unghiulară de probabilitate adică probabilitatea ca electronul să se găsească undeva în elementul de unghi solid  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ . Este interesant de observat că densitatea unghiulară de probabilitate nu depinde de unghiul  $\varphi$ .

În Fig.25 sunt reprezentate densitățile unghiulare de probabilitate pentru stările  $s$  și  $p$ . Având în vedere independența lui  $W_{lm}$  de unghiul  $\varphi$  graficul este construit numai în planul  $(y,z)$ .

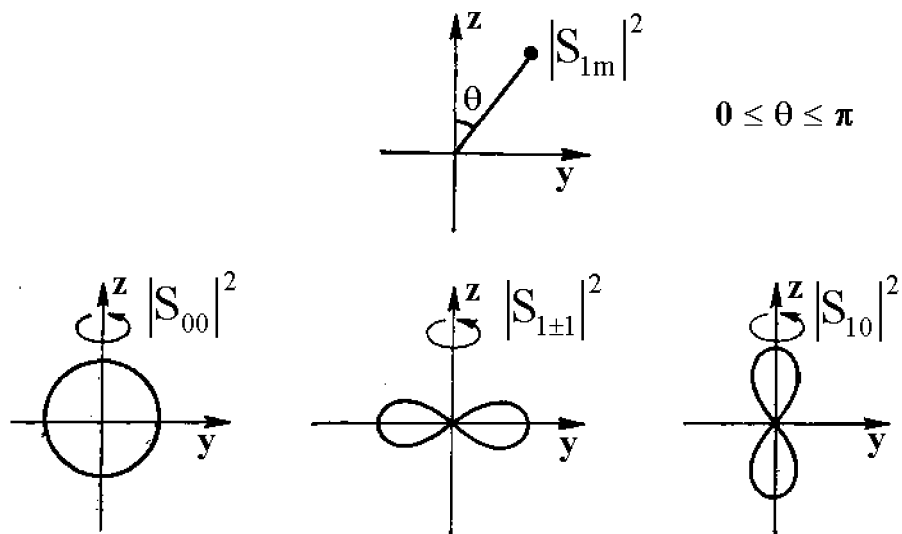


Figura 25

Pentru a obține reprezentarea spațială este necesar ca graficul să fie rotit în jurul axei verticale  $z$ . Din aceste reprezentări rezultă că stările electronice de tip  $s$  ( $1s$ ,  $2s$ ,  $3s \dots$ ) au simetrie sferică, celelalte stări având orbitali cu dezvoltări pe direcții privilegiate, în funcție de unghiul  $\theta$ .

Dacă se reprezintă simultan cele două tipuri de distribuții (radială și unghiulară) se obține așa-numitul *nor electronic* (Fig.26)

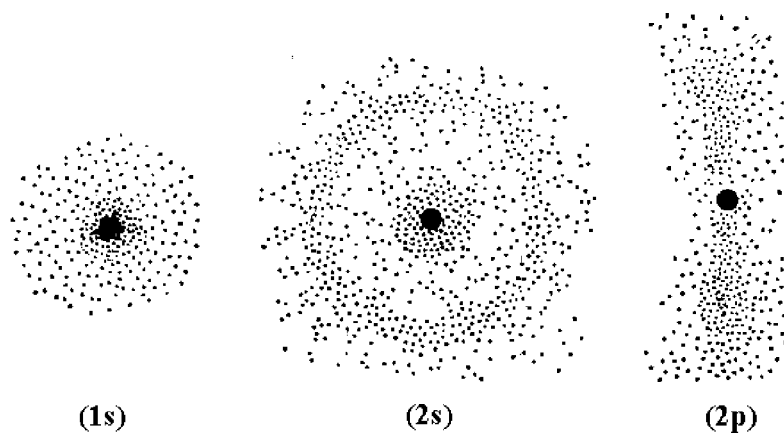


Figura 26

Aspectul acestor reprezentări se poate înțelege considerând că electronul, aflat în mișcare, se poate afla în acele puncte ale spațiului unde densitatea de probabilitate este diferită de zero. Electronul va “trece” cel mai des prin punctele în care densitatea de probabilitate este maximă. Fotografiind acest electron, cu un timp de expunere mare, imaginea lui va fi neclară, obținându-se una din formele din Fig.26, în funcție de starea în care se află. În fig.26 este reprezentată, de fapt, sarcina electronului, extinsă la spațiu sub formă de nor.



## CAPITOLUL V

### ATOMI MULTIELECTRONICI

#### 5.1. Pături electronice ale atomilor. Mecanismul completării păturilor și subpăturilor

Ne luând în considerare interacțiunea spin – orbită / / starea unui atom monoelectronic se poate caracteriza prin următoarele numere cuantice :

- numărul cuantic principal  $n = 1, 2, 3, \dots$
- numărul cuantic secundar (orbital)  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$
- numărul cuantic magnetic orbital  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$
- numărul cuantic magnetic de spin  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Nivelele energetice ale atomului monoelectronic prezintă o degenerare în raport cu  $l$ ,  $m_l$  și  $m_s$  adică expresia energiei în teorie lui Bohr ca și în mecanica cuantică a lui Schrodinger conține numai numărul cuantic principal [vezi relația (4.19)]. În cazul atomilor cu mai mulți electroni dar cu un singur electron de valență (atomii metalelor alcaline) energia este dată de relația:

$$E_{n,l} = -Rch \frac{Z^{x2}}{n^2} \quad (5.1)$$

unde

$$Z^* = Z - \sigma_{nl} . \quad (5.2)$$

$\sigma_{nl}$  se numește *constantă de ecranare* și descrie faptul că interacțiunea dintre electronul de valență și nucleu este ecranată de către electronii care se găsesc între electronul de valență și nucleu. Prin urmare, în cazul acestor atomi degenerarea în raport cu  $m$  și  $m_s$  se păstrează, ridicându-se degenerarea după  $l$ .

Din puncte de vedere intuitiv electronii cu diverse valori ale lui  $n$  se distribuie față de nucleu în mod diferit, cu atât mai departe de nucleu cu cât  $n$  este mai mare. Electronii cu

aceeași valoare a numărului cuantic  $n$  dar cu diferite valori ale lui  $l$  se deosebesc prin energia lor și prin distribuția lor spațială. Electronii cu aceeași valoare a lui  $n$  formează o *pătură electronică*. Electronii care au același  $n$  și același  $l$  se numesc *electroni echivalenți* și formează o *subpătură*.

*Câți electroni poate să cuprindă o pătură și o subpătură ?* Dacă atomul are mai mulți electroni stările posibile ale diverșilor electroni se determină folosind *principiul lui Pauli*. Conform acestui principiu *într-un atom nu pot exista doi electroni în stări identice, adică nu pot exista doi electroni caracterizați de aceleași patru numere cuantice  $n, l, m_l$  și  $m_s$* .

Pentru un  $l$  dat avem  $2l+1$  stări diferite care se deosebesc prin valorile lui  $m_l$ . Pentru  $l$  și  $m_l$  dați, sunt posibile două stări care să difere prin valorile lui  $m_s$ . Deci, dacă se cunoaște valoarea numărului cuantic principal  $n$  și a numărului cuantic orbital  $l$  atunci sunt posibile  $2(2l+1)$  stări care diferă prin valorile lui  $m_l$  și  $m_s$ , adică, într-un atom nu pot exista mai mult de  $2(2l+1)$  electroni echivalenți. Dacă valoarea numărului cuantic principal  $n$  este dată atunci sunt posibile

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \quad (5.3)$$

stări care diferă prin valorile numerelor cuantic  $l, m_l$  și  $m_s$ . Prin urmare într-un atom nu pot exista mai mult de  $2n^2$  electroni cu un  $n$  dat. Acești electroni se notează cu  $ns, np, nd, nf$ , indicându-se și numărul unor asemenea electroni care corespund lui  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  păturile electronice corespunzătoare diferitelor valori ale lui  $n$  se notează cu  $K(n=1), L(n=2), M(n=3), dN(n=4) \dots$  (vezi și Fig.16). Se poate alcătui următorul tabel

Tabelul 2

Pătura	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$	Notăția simbolică	Număr total de electroni
K	$n = 1$	$l = 0$	$m_l = 0$	$m_s = \pm 1/2$	$1s^2$	$2n^2 = 2$
L	$n = 2$	$l = 0$	$m_l = 0$	$m_s = \pm 1/2$	$2s^2$	$2n^2 = 2$
		$l = 1$	$m_l = -1$ $m_l = 0$ $m_l = +1$	$m_s = \pm 1/2$ $m_s = \pm 1/2$ $m_s = \pm 1/2$	$2p^6$	
M	$n = 3$	$l = 0$	$m_l = 0$	$m_s = \pm 1/2$	$3s^2$	
		$l = 1$	$m_l = -1$ $m_l = 0$	$m_s = \pm 1/2$ $m_s = \pm 1/2$	$3p^6$	

		$l = 1$	$m_l = +1$ $m_l = -2$ $m_l = -1$ $m_l = 0$ $m_l = +1$ $m_l = +2$	$m_s = \pm 1/2$ $m_s = \pm 1/2$ $m_s = \pm 1/2$ $m_s = \pm 1/2$ $m_s = \pm 1/2$ $m_s = \pm 1/2$	$3d^{10}$	$2n^2 = 18$
$\cdot$ $\cdot N$ $\cdot$	$\cdot$ $\cdot n = 4$ $\cdot$	$\cdot$ $\cdot$ $\cdot$	$\cdot$ $\cdot$ $\cdot$	$\cdot$ $\cdot$ $\cdot$	$\cdot$ $\cdot$ $\cdot$	$\cdot$ $\cdot 2n^2=32$ $\cdot$

După acest tablou, completarea păturilor și subpăturilor ar avea următoarea succesiune

Tabelul 3

$n = 1$	$1s^2$					
$n = 2$	$2s^2$	$2p^6$				8
$n = 3$	$3s^2$	$2p^6$	$3d^{10}$			18
$n = 4$	$4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}$	$4f^{14}$		32
$n = 5$	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$	$5f^{14}$	$5g^{18}$	50

Se observă că suma exponenților dintr-un rând orizontal ne dă numărul total al electronilor.

## 5.2. Completarea păturilor și subpăturilor. Tabelul periodic al elementelor

Completarea păturilor și a subpăturilor electronice din atom este determinată de energia electronilor din aceste pături și subpături. Electronii tind să completeze păturile cu energia minimă, adică stările corespunzătoare unei legături mai stabile. La început se completează pătura  $n = 1$ , apoi pătura  $n = 2$ ,  $n = 3$  ș.a.m.d. Deci păturile se completează în ordinea depărtării lor de la nucleu.

Completarea păturilor cu valorile consecutive ale lui  $n$  determină structura generală a sistemului periodic al elementelor. Începerea fiecărei perioade corespunde începerii păturii electronului corespunzător: la H începe completarea primei pături, la Li a celei de a doua pături, la Na a celei de a treia, la K a celei de a patra ș.a.m.d.

La începutul sistemului periodic numărul elementelor dintr-o perioadă coincide cu numărul total  $2n^2$  a electronilor din pătură. Astfel la He ( $Z = 2$ ) stratul complet populat este cel cu  $n = 1$  și în prima perioadă există 2 elemente.

La Ne ( $Z = 10$ ) imediat după prima pătură se completează cea de a doua ( $n = 2$ ); în a doua perioadă există 8 elemente ( $2n^2$ ). Completarea păturilor următoare este mai complicată deoarece, alături de dependența energiei de  $n$  devine importantă dependența ei de  $l$  pentru un  $n$  dat și, de aceea, trebuie să ținem seama nu numai de ordinea de completare a păturilor ci și de ordinea de completare a subpăturilor. În timp ce la H energia depinde numai de  $n$ , în cazul atomilor cu mai mulți electroni energia electronilor pentru un  $n$  dat este cu atât mai mică cu cât  $l$  este mai mic. Sarcina efectivă  $Z^*$  pentru un  $n$  dat crește cu micșorarea lui  $l$ , constanta de ecranare micșorându-se: electronii  $s$  sunt mai puțin ecranați decât electronii  $p$ , electronii  $p$  sunt mai puțin ecranați decât electronii  $d$  ș.a.m.d. Prin urmare  $\sigma_{ns} < \sigma_{np} < \sigma_{nd} < \sigma_{fs} <$

Din cauza dependenței energiei de  $l$ , pentru  $n \geq 4$ , electronii având valori  $n$  mai mari și valori  $l$  mai mici sunt mai strâns legați de nucleu decât electronii cu  $n$  mici lui  $l$  mari. Electronii  $4s$  se constată a fi mai puternic legați decât electronii  $3d$ , electronii  $5s$  mai puternic legați decât electronii  $4d$  și  $4f$ , electronii  $6s$  mai puternic legați nu numai decât electronii  $5d$ ,  $5f$  și  $5g$  dar și mai puternic decât electronul  $4f$  ș.a.m.d.

Aceasta conduce la faptul că ordinea reală de completare a păturilor și subpăturilor devine

$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2 3d^{10} 4p^6$	$5s^2 4d^{10} 5p^6$	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	...
2	8	8	18	18	32	...

În Fig.27 este prezentată schema nivelelor energetice (pături și subpături) pentru atomul de Na.

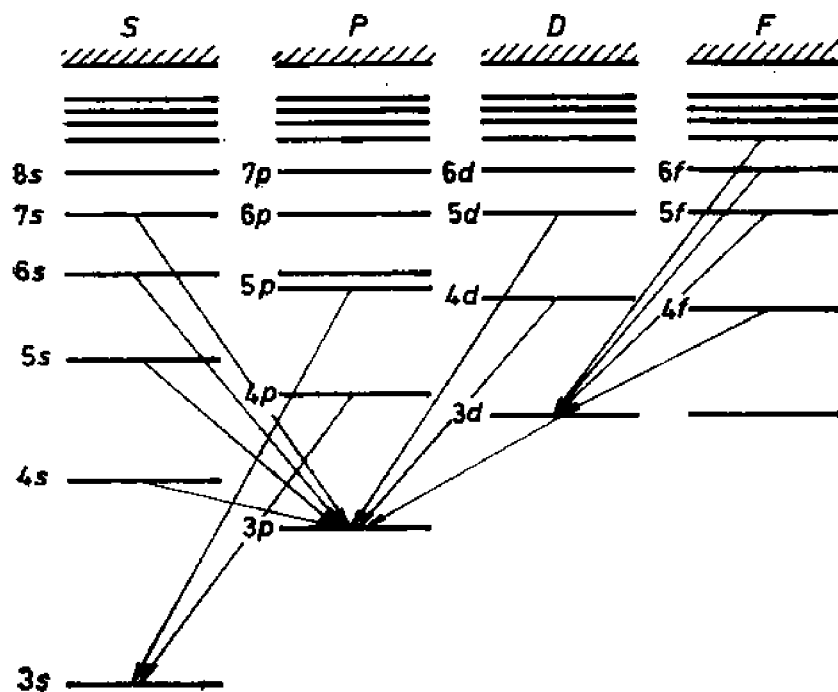


Figura 27

### 5.3. Tranziții între păturile situate în apropierea nucleului. Spectrul caracteristic de raze X.

Se știe că electronii se așează în jurul nucleului în pături și subpături. Păturile pe care se așează electronii pot fi complet ocupate sau parțial ocupate. Ultimii electroni de pe o pătură incompletă se numesc *electroni optici* deoarece ei determină spectrul optic al atomilor respectivi. Spectrul caracteristic de radiație X este produs prin excitarea electronilor situați pe păturile interioare ale atomilor, apropiate de nucleu.

Să analizăm producerea radiațiilor X – spectrul caracteristic - în cazul unui anticatod din Cu ( $Z = 29$ ). Pentru acest atom păturile K, L, M sunt complet ocupate iar în pătura N ( $n=4$ ) se află un singur electron.

Spectrul optic al cuprului se obține prin trecerea acestui electron din starea fundamentală ( $n = 4$ ) pe nivelele energetice superioare. Prin tranzițiile pe  $n \geq 5$  atomul absoarbe cuante de radiații în domeniul optic iar ca urmare a tranzațiilor de pe  $n \geq 5$  pe  $n = 4$  atomul emite radiații în domeniul optic deoarece diferența de energie dintre nivele este mică.

Între nivelele situate în apropierea nucleului diferența de energie este mare. Deoarece aceste nivele sunt complet ocupate tranzițiile între ele, în mod normal, sunt interzise.

Să presupunem însă că unul din cei doi electroni de pe pătura  $K$  sunt scoși în afara atomului prin ciocnirea lui, de exemplu, cu un electron care are energia cel puțin egală cu energia de legătură. Locul din pătura  $K$  rămas liber va putea fi ocupat de unul din electronii de pe păturile  $L$ ,  $M$  sau  $N$  (Fig.28). Aceste tranziții conduc la emisia de radiații  $X$  caracteristice.

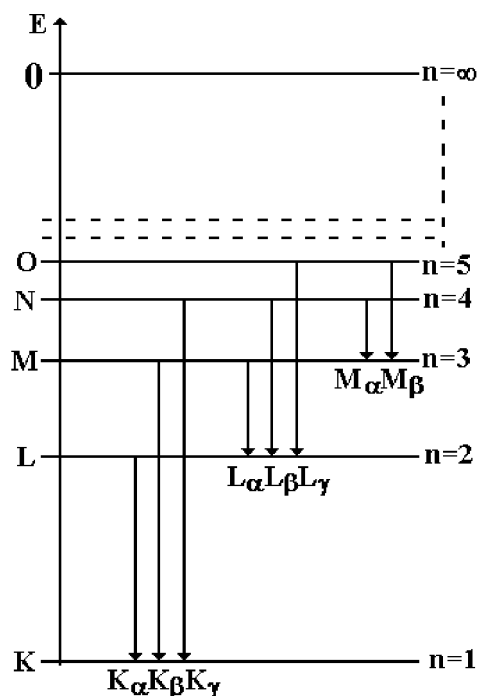


Figura 28

Radiațiile  $X$  sunt grupate în serii care aparțin unor domenii bine precizate de frecvențe. Radiațiile  $X$  care apar ca urmare a tranzițiilor electronilor pe nivelul energetic  $n=1$  (pătura  $K$ ) formează seria  $K$  cu liniile  $K_{\alpha}, K_{\beta}, K_{\gamma}...$  (Fig.28)

Prin trecerea unui electron din pătura  $L$  pe pătura  $K$ , apare în pătura  $L$  un loc liber care va putea fi ocupat datorită trecerii unui electron de pe păturile  $M$  sau  $N$ . În acest caz se emit radiații  $X$  cu frecvență mai mică (așa numitele radiații  $X$  moi) care formează seria  $L$  cu liniile  $L_{\alpha}, L_{\beta}, L_{\gamma}...$ . Celelalte serii se obțin ca urmare a tranzițiilor care pot avea loc așa cum este arătat în Fig.28.

Mecanismul de emisie al spectrului caracteristic de radiații X explică numărul redus de linii din seriile spectrale de radiație față de numărul mare de linii din spectrul optic.

Liniile unei serii spectrale de radiație X fie sunt toate prezente, fie sunt toate absente. Condiția pentru apariția seriei K este ca energia cinetică a electronilor accelerați care bombardează anticatodul să fie superioară energiei de legătură a electronului de pe pătura K.

#### 5.4. Legea lui Moseley

Din studiul spectrelor caracteristice de radiații X ale diferitelor elemente folosite drept anticatod Moseley ajunge la o relație simplă între frecvențele liniilor spectrale și numărul atomic al elementului

$$\tilde{\nu} = R(Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (5.4)$$

unde  $\sigma$  este constanta de ecranare.

Relația (5.4) se poate scrie, mai general, sub forma

$$\sqrt{\tilde{\nu}} = a(Z - b) \quad (5.5)$$

adică rădăcina pătrată din numărul de undă a unei radiații dintr-o serie spectrală variază liniar cu numărul de ordine Z al elementului.

Pentru diferite serii spectrale această dependență liniară este reprezentată în Fig.29

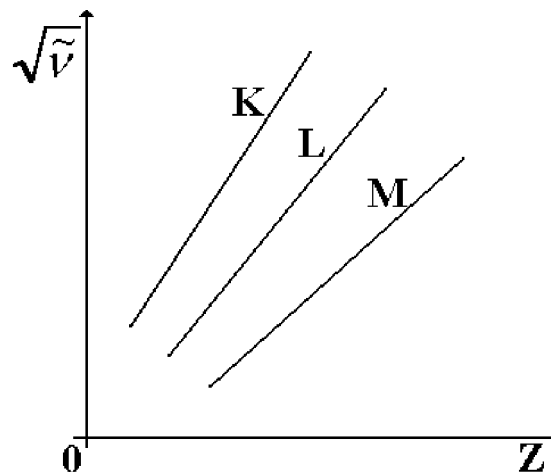


Figura 29

Seriile K, L, M sunt descrise de relațiile :

$$\begin{aligned}\sqrt{\tilde{\nu}}_K &= R(Z - \sigma_K) \\ \sqrt{\tilde{\nu}}_L &= R(Z - \sigma_L) \\ \sqrt{\tilde{\nu}}_M &= R(Z - \sigma_M)\end{aligned}\tag{5.6}$$

Legea lui Moseley a jucat un rol foarte important în identificarea unui număr mare de elemente și construirea tabelului periodic. Se știe că la constituirea tabelului periodic al elementelor, de către Mendeleev, pe baza greutateților atomice și a proprietăților chimice, au rămas multe locuri goale, în care ar trebui să se afle elemente nedescoperite încă. Pe baza legii lui Moseley s-a putut demonstra că numărul atomic determină individualitatea atomului și nu greutatea lui atomică., De asemenea s-au putut completa căsuțele rămase libere prin descoperirea unor noi elemente. Astfel, pentru determinarea numărului atomic a unui element noi se așează substanța care conține acel element pe anticatodul tubului Crookes (Fig.11) și se analizează spectrul emis determinându-se valoarea mărimii  $\sqrt{\tilde{\nu}}$ . Folosind o diagramă Moseley trasată cu o serie de elemente cunoscute și făcând o interpolare, se obține numărul atomic căutat.



# ***STRUCTURA FINĂ A NIVELURILOR ENERGETICE ȘI A LINIILOR SPECTRALE***

## **6.1. Introducere**

Experimental s-a constatat că liniile spectrale ale atomilor metalelor alcaline sunt dubleți. Astfel, linia galbenă a sodiului reprezintă un dublet cu o distanță între componente de aproximativ 0,6 nm.

Dubleții liniilor metalelor alcaline nu pot fi explicați nici pe baza teoriei lui Bohr – Sommerfeld (modelul relativist) și nici pe baza ecuației lui Schrodinger (modelul cuantic – ondulatoriu). De asemenea unele date experimentale arată că momentele magnetice ale atomilor nu sunt egale cu un număr întreg de momente magnetice elementare (magnetronul Bohr – Procopiu). Studiind influența unui câmp magnetic asupra atomilor excitați se constată existența în spectrul de emisie, a unui număr mare de linii a căror prezență nu a putut fi explicată.

Ieșirea din aceste dificultăți a fost găsită în anul 1925 când Goudsmit și Uhlenbeck arată că este necesar să se atribuie electronului o nouă proprietate, la fel de inerentă ca masa și sarcina și anume electronul are un moment cinetic propriu și un moment magnetic propriu. Această proprietate a electronului în virtutea căreia acesta are un moment cinetic propriu și un moment magnetic propriu se numește spinul electronului.

Concepția spinului electronului a fost emisă ca o ipoteză care a fost verificată experimental. Mai târziu s-a constatat că existența spinului și toate proprietățile lui rezultă din ecuația mecanicii cuantice stabilită de către Dirac, ecuație care satisface condițiile teoriei relativității. S-a stabilit astfel că spinul electronic este în același timp o proprietate cuantică și o proprietate relativistă.

## **6.2. Experiența lui Stern și Gerlach**

Se cunoaște faptul că electronul are un moment cinetic orbital și un număr magnetic orbital. În cadrul modelului Bohr – Sommerfeld nerelativist se arată că

proiecțiile momentelor cinetic și magnetic orbital pe o direcție dată pot lua  $2n_\varphi + 1$  valori unde  $n$  este numărul cuantic azimutal ( $n_\varphi = 1, 2, \dots, n$ )

În anul 1922 Stern și Gerlach realizează un experiment prin care își propun să confirme faptul că atomii individuali au momente magnetice egale cu un multiplu întreg de momente magnetice elementare (magneton Bohr – Procopiu). De asemenea ei își propun să arate prin acest experiment cuantificarea proiecției momentelor magnetice pe o direcție dată (direcția unui câmp magnetic exterior).

Un fascicul de atomi obținut prin evaporarea unei substanțe (Ag, Li, Na etc.,) cu ajutorul unui cuptor C (Fig.30) traversează un câmp magnetic puternic neomogen  $B = B(z)$  și ajung pe un ecran E unde se depun.

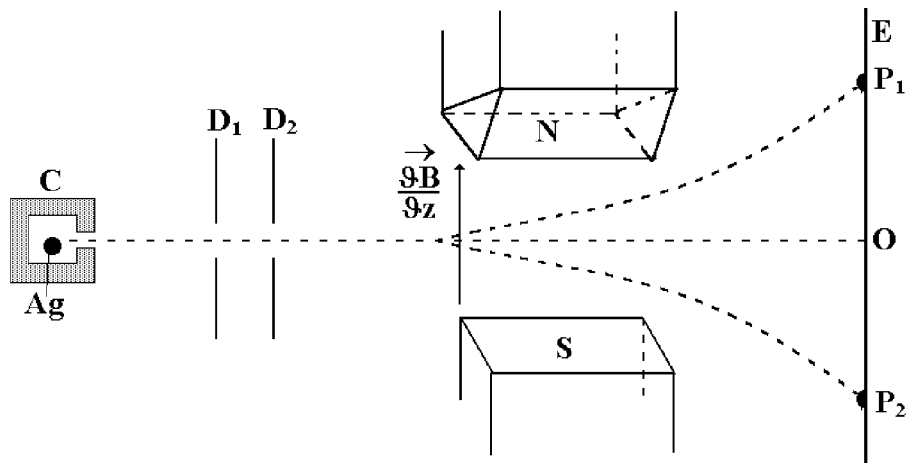


Figura 30

Presupunând că momentul magnetic face un unghi  $\theta$  cu direcția câmpului magnetic, forța medie care acționează asupra atomilor când aceștia traversează regiunea în care acționează câmpul magnetic este

$$F = \mu \frac{\partial B}{\partial z} \cos \theta \quad (6.1)$$

Dacă unghiul  $\theta$  ar lua orice valoare, pe ecranul E ar trebui să se obțină un strat de substanță de grosime practic constant limitat de punctele  $P_1$  și  $P_2$  (Fig.30) care corespund valorilor extreme ale unghiului  $\theta$ .

În conformitate cu teoria cuantificării spațiale planele orbitelor electronilor de valență, electroni aflați în starea s, pentru care  $n_\varphi = 1$  se pot orienta după trei direcții

$(2n_\phi + 1 = 3)$ . Deci, fasciculul de atomi ar trebui să se despice în trei și pe ecran să obținem trei depozite de Ag, în regiunea punctelor  $P_{12}O$  și  $P_2$ . Experiența arată însă că pe ecran se obține numai două fâșii, fâșia centrală lipsind. Experimentele efectuate folosind și alți atomi (Li, Na) arată același lucru: în câmp magnetic neomogen fasciculul de atomi se despică nu în trei componente cum rezultă din teoria Bohr - Sommerfeld ci numai în două componente. Cu alte cuvinte nu se verifică faptul că orbita electronului caracterizat de numărul cuantic azimutal  $n_\phi$  poate lua  $2n_\phi + 1$  orientări într-un câmp magnetic exterior.

Faptul că se obține o scindare a fasciculului reprezintă însă o confirmare a cuantificării proiecției momentului magnetic pe direcția câmpului exterior.

### 6.3. Ipoteza lui Goudsmit și Uhlenbeck. Spinul electronului

Pentru a explica rezultatul experimentului lui Stern și Gerlach, fizicienii Goudsmit și Uhlenbeck emit *ipoteza conform căreia electronii posedă un moment cinetic și respectiv un moment magnetic propriu* ca și cum fiecare electron s-ar roti în jurul propriei axe.

Se consideră că momentul cinetic propriu (denumit și moment cinetic de spin) are valoarea

$$p_s = s \frac{h}{2\pi} \quad (6.2)$$

unde  $s = \frac{1}{2}$  este numărul cuantic de spin.

De asemenea, se admite că momentul magnetic propriu al electronului (moment magnetic de spin) este egal cu magnetonul Bohr – Procopiu

$$\mu_s = \mu_{Bl} = \frac{eh}{4\pi m_e} \quad (6.3)$$

Intr-un câmp magnetic exterior, orientat de-a lungul axei  $Oz$ , momentul magnetic propriu poate avea proiecțiile

$$\mu_{sz} = m_s \mu_s$$

unde  $m_s$  este numărul cuantic magnetic de spin care poate lua valorile  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ .

Goudsmit și Uhlenbeck mai introduc ipoteza că momentul cinetic orbital respectiv momentul magnetic orbital nu mai are valori cuantificate de numărul cuantic azimutal  $n_\varphi$  ci de numărul cuantic orbital  $l$  cu  $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$ .

Conform acestei ipoteze și momentele cinetic și magnetic orbital sunt cuantificate

$$p_l = l \frac{h}{2\pi} \text{ și } \mu_l = l \mu_{BP} \quad (6.5)$$

Ca urmare a acestei ipoteze se impune introducerea numărului cuantic magnetic orbital  $m_l$ , care poate lua valorile  $-l, -(l-1), \dots, 0, 1, \dots, +l$  .....

Folosind aceste ipoteze se poate explica rezultatul experimentului lui Stern și Gerlach. În starea  $s$  în care se află electronul de valență a atomilor de Ag  $l = 0$  și deci  $p_l = 0$  și  $\mu_l = 0$ . Însă momentul magnetic total al atomului nu este nul ci egal cu momentul magnetic de spin  $\mu_s$  care în câmp magnetic exterior poate avea numai două orientări corespunzătoare celor două valori ale numărului cuantic magnetic de spin  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . Scindarea fasciculului în două este rezultatul interacțiunii momentului magnetic de spin cu câmpul magnetic exterior.

În cadrul ipotezei lui Goudsmit și Uhlenbeck electronului – o particulă clasică i se impun proprietăți stranie, improprii din punct de vedere al fizicii clasice. Era necesară elaborarea unei teorii care să poată explica o serie de fenomene din fizica atomului (cum ar fi, de exemplu, scindarea liniilor spectrale) în care spinul să apară în mod natural și nu ca o ipoteză.

Prima încercare în acest sens aparține lui Pauli. Acesta construiește o *mecanică cuantică a particulelor cu spin*. Însă teoria lui Pauli avea un caracter formal, ea nu explică originea spinului ci admite existența lui ca ceva dat. Această teorie nu ține seama de efectele relativiste.

Dirac este acela care, puțin mai târziu, arată că în luarea în considerare a efectelor relativiste stă calea pentru deslușirea originii spinului. În anul 1928 Dirac obține așa-numita *ecuație relativistă de undă a electronului* care stă la baza mecanicii cuantice relativiste. Existența spinului electronului rezultă automat din teoria lui Dirac. Din această teorie se deduce că momentul cinetic și magnetic orbital sunt cuantificate astfel:

$$p_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad \text{cu } l = 0, 1, \dots (n-1) \quad (6.6)$$

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)}\mu_{BP} \quad (6.7)$$

Dacă se face raportul dintre  $\mu_l$  și  $p_l$  rezultă

$$\frac{\mu_l}{p_l} = \frac{e}{2m_0} = \gamma_l$$

unde  $\gamma_l$  se numește *raport giromagnetic orbital*.

Momentul cinetic propriu este cuantificat după relația

$$p_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad (6.8)$$

Experimental s-a arătat că raportul giromagnetic de spin este dublu față de raportul giromagnetic orbital

$$\gamma_s = \frac{\mu_s}{p_s} = \frac{e}{m_0} \quad (6.9)$$

Rapoartele giromagnetice se mai pot scrie sub forma

$$\gamma_l = g_l \frac{e}{2m_0} \quad \text{și} \quad \gamma_s = g_s \frac{e}{2m_0} \quad (6.10)$$

unde  $g_l = 1$ , se numește *factor giromagnetic orbital* și  $g_s = 2$  se numește *factor giromagnetic de spin*.

Ținând seama de ultimele egalități putem scrie

$$\mu_s = \gamma_s p_s = g_s \frac{e}{2m_0} \cdot \frac{h}{2\pi} \sqrt{s(s+1)} = g_s \mu_{BP} \sqrt{s(s+1)} \quad (6.11)$$

și

$$\mu_l = \gamma_l p_l = g_l \frac{e}{2m_0} \cdot \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} = g_s \mu_{BP} \sqrt{l(l+1)} \quad (6.12)$$

Valorile diferite obținute experimental pentru cele două rapoarte giromagnetice a fost un rezultat surprinzător. Aceasta reprezintă ceea ce se numește *anomalie giromagnetică a spinului*.

Existența spinului precum și anomalia giromagnetică a spinului au fost puse în evidență prin experimentul propus de Einstein și realizat de către de Haas (experimentul Einstein – de Haas).

## 6.4. Interacțiunea spin – orbită. Corecția de structură fină

Ecuția lui Schrodinger conduce la o expresie pentru energia totală identică cu cea obținută în cadrul modelului Bohr. Aceasta deoarece nu se iau în considerare doi factori importanți: *variația relativistă a masei cu viteza și existența spinului electronului*. Fiecărui dintre factorii de mai sus îi corespunde un termen suplimentar în expresia energiei totale.

Originea termenului suplimentar legat de luarea în considerare a variației masei cu viteza rezultă dintr-o particularitate a mișcării relativiste. Mișcarea relativistă a electronului în câmpul central al unei forțe coulombiene are un caracter complex. Ea poate fi imaginată ca fiind compusă dintr-o mișcare pe o elipsă (modelul Bohr – Sommerfeld) și dintr-o rotație lentă a elipsei în planul ei. Traectoria rezultată are forma unei rozete.

Folosind ecuația de undă relativistă (ecuația lui Dirac) se obține

$$\Delta E_{nl} = -Rch \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3} \left( \frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \quad (6.13)$$

unde  $\alpha = \frac{1}{137}$  se numește *constanta structurii fine*.

Cea de a doua corecție se datorează interacțiunii spin-orbită. Electronul se comportă ca un dipol magnetic care interacționează cu câmpul magnetic de inducție  $B_0$  creat de spira de curent corespunzătoare mișcării electronului pe orbită. Datorită acestei interacțiuni electronul are o energie suplimentară.

$$W_{l,s} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_0 \quad (6.14)$$

Această energie poate fi considerată ca o perturbație mică a energiei totale a electronului

$$W_{l,s} = \Delta E_{l,s} \quad (6.15)$$

Această energie suplimentară se poate exprima în funcție de constantele atomice. Se găsește

$$\Delta E_{l,s} = -Rch \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3 l \left( l + \frac{1}{2} \right) (l+1)} \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} \quad (6.16)$$

unde  $j$  se numește *număr cuantic intern* și poate lua valorile  $j = |l \pm s| = \left| l \pm \frac{1}{2} \right|$

Energia totală a electronului va fi:

$$E_{total} = E_n + \Delta E_{rel} + \Delta E_{l,s} \quad (6.17)$$

sau

$$E_{n,j} = E_n + \Delta E_{n,j} \quad (6.18)$$

unde

$$\Delta E_{n,j} = -Rch \frac{\alpha Z^4}{n^3} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4\pi} \right) \quad (6.19)$$

și poartă numele de *corecție de structură fină*.

Se observă din relația (6.18) ca energia totală nu depinde numai de valoarea numărului cuantic principal  $n$  ci și de valoarea numărului cuantic intern  $j$ . Cum pentru un  $n$  dat (cu excepția lui  $n = 1$ )  $j$  poate lua mai multe valori avem *subnivele energetice*. Subnivelele energetice corespunzătoare diferitelor valori ale lui  $l$  se notează cu litere mari și poartă denumirea de *termeni atomici* (sau termeni spectrali). Astfel corespunzător lui  $l = 0, 1, 2, 3, 4$ , avem termenii atomici (stări energetice) notați respectiv cu S, P, D, F, G ... Termenul atomic general se notează astfel  $n^\chi L_j$  unde  $\chi = 2s + 1$  se numește multiplicitate de spin iar  $L$  poate fi S, P, D, F, ... după cum  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$

De cele mai multe ori multiplicitatea de spin este egală cu numărul de subnivele de structură fină.

Să considerăm de exemplu, structura fină a nivelului energetic  $n = 3$  pentru atomul de hidrogen

Tabelul 4

$l$	$j$	$\chi = 2s + 1$	Termenul atomic
$l = 0$	$j =  j \pm 1  = \frac{1}{2}$	<b>2</b>	$3^2 S_{1/2}$
$l = 1$	$j = \frac{1}{2}$	<b>2</b>	$3^2 P_{1/2}$
	$j = \frac{3}{2}$	<b>2</b>	$3^2 P_{3/2}$
$l = 2$	$j = \frac{3}{2}$	<b>2</b>	$3^2 D_{3/2}$
	$j = \frac{5}{2}$	<b>2</b>	$3^2 D_{5/2}$

La prima citire a termenilor rezultați am fi tentați să constatăm că nivelul  $n = 3$  se descompune în 5 subnivele. În realitate există numai 3 subnivele: subnivelele cu același  $n$  și același  $j$  coincid.

Rezultă că în cazul atomilor de hidrogen și a ionilor hidrogenoizi scindarea de structură fină a unui nivel  $n$  are un număr de componente egal cu numărul de valori distincte ale numărului cuantic interne  $j$ .

Iară cum arată diagrama nivelelor energetice pentru primele 3 nivele ale atomului de hidrogen (Fig.31)

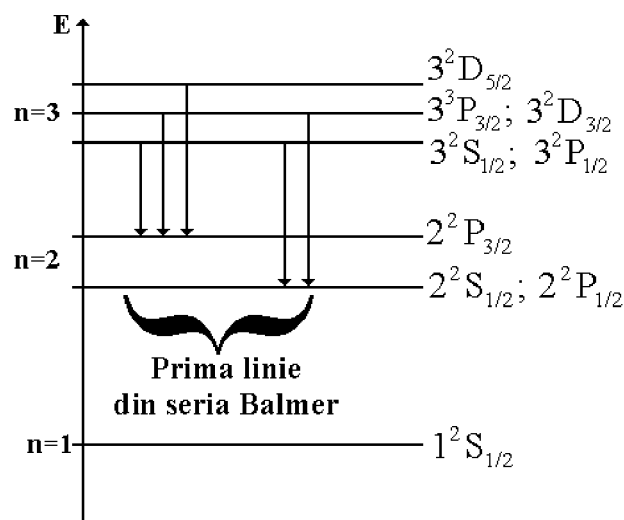


Figura 31



Tranzițiile între diferitele subnivele trebuie să respecte regulile de selecție  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta j = 0, \pm 1$

Se observă astfel că, de exemplu, prima linie din seria Balmer care se obține la tranziția  $n = 3 \rightarrow n = 2$  este formată de fapt din 5 linii (Fig.31).

În cazul atomilor metalelor alcaline

$$\Delta E_{n,j} = -Rch \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4\pi} \right) \quad (6.20)$$

unde  $Z^* = Z - \sigma_{nl}$

Din cauză că  $\sigma$  depinde și de  $l$  aceasta are ca efect faptul că fiecare nivel pentru care  $l \geq 1 \dots$  se despică în două subnivele: avem, o despicare de dubleți. Iată cum arată despicarea de dubleți pentru un  $n = 3$  în cazul atomului de Na (Fig.32)

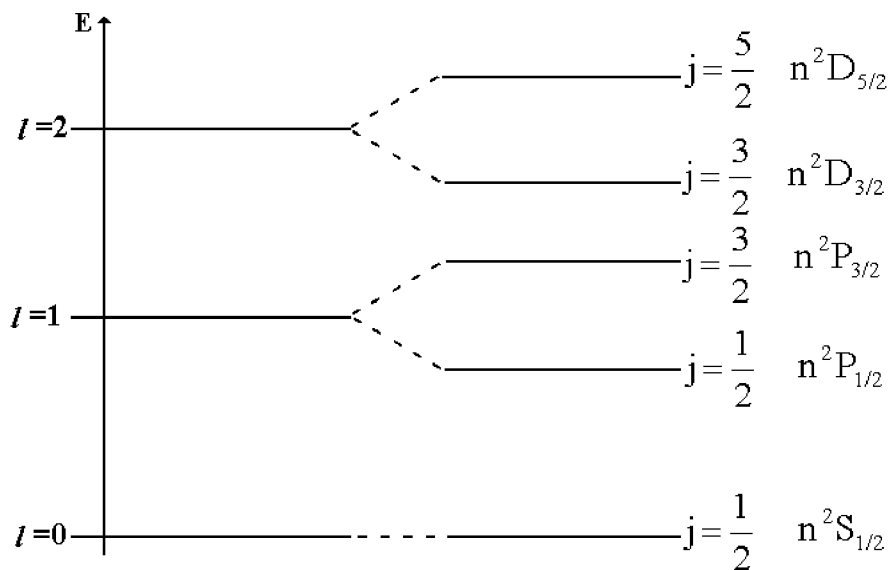


Figura 32

## ***BIBLIOGRAFIE***

1. Traian I.Cretu, Stefan St. Iordache - Fizica atomului, Ed. st. si enciclop., Bucuresti, 1985
2. Margareta Tibu - Fizica atomului si moleculei, P.I, fasc.I si fasc.II, Centru de multiplicare al Univ.Iasi
3. Stefan Muscalu - Fizica atomica
4. Max Born - Fizica atomica, Ed.st., Bucuresti, 1973
5. x x x - Cursul de fizica Berkeley, Vol.IV, Fizica cuantica
6. A.Mesiah - Mecanica cuantica, Vol.I + II, Ed.st., Bucuresti, 1993
7. Ion M.Popescu - Fizica, Vol.II, Ed.did. si ped., Bucuresti, 1983
8. Emil Luca si altii - Fizica generala, Ed.did si ped., Bucuresti, 1981
9. R.Titeica, I.Popescu - Fizica, Vol.III, Ed.tehnica, Bucuresti, 1975
- 10.M.A.Eliasevici - Spectroscopia atomica si moleculara, Ed.Acad. Romaniei, Bucuresti, 1966
- 11.Ioan Ursu - Rezonanta electronica de spin, Ed.Acad. Romaniei, 1965